

KARLA THOMAS KUCEK

OTIMIZAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA EM MEIO ALCALINO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química Orgânica, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida F. César Oliveira

**CURITIBA
2004**

TERMO DE APROVAÇÃO

OTIMIZAÇÃO DA ETANOLISE DO OLEO DE SOJA EM MEIO ALCALINO

Por

KARLA THOMAS KUCEK

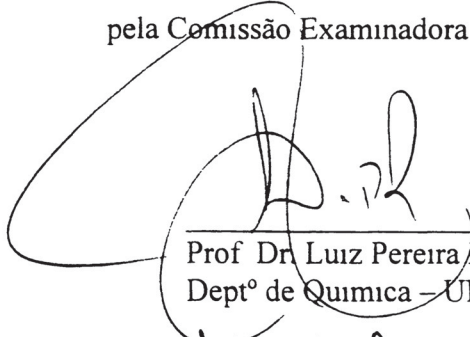
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

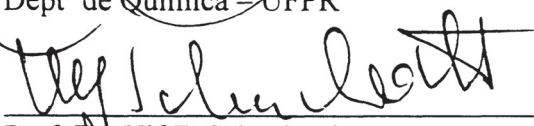
Mestre no Programa de Pos-Graduação em Química

pela Comissão Examinadora composta por

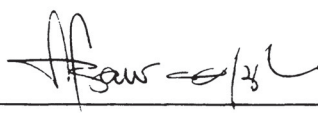
Orientador



Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt
Instituto de Química - UNICAMP



Profª Drª Sônia Faria Zawadzki
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 14 de dezembro de 2004

“O verdadeiro químico vê Deus em todas as formas diversas do mundo exterior... E assim, à medida que contemplar a variedade e beleza do mundo exterior e lhe penetrar as maravilhas científicas, saberá sempre se elevar até a Sabedoria Infinita, cuja bondade lhe permite provar as alegrias da ciência; tornar-se-á melhor ao mesmo tempo que mais sábio.”

Humphry Davy

Ao meu pai João Alberto Kucek dedico este trabalho.

Tenho certeza de que ele seria o homem mais feliz e orgulhoso deste mundo por ver este meu projeto concluído, uma vez que foi ele o maior incentivador para esta realização.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
LISTA DE ABREVIATURAS	iii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – ÓLEO DIESEL.....	01
1.2 – ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE ENERGÉTICA RENOVÁVEL.....	07
1.3 – O BIODIESEL COMO ALTERNATIVA PARA A MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL.....	12
1.4 – PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	19
1.5 – O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	24
1.6 – ESTABELECIMENTO DE PARÂMETROS TÉCNICOS DE VIABILIDADE PARA O BIODIESEL.....	34
1.6.1 – Estabilidade à oxidação.....	34
1.6.2 – Avaliação das propriedades de fluxo.....	35
1.7 – ASPECTOS TÉCNICOS DA ESPECIFICAÇÃO NACIONAL DO BIODIESEL.....	40
2 – OBJETIVO	45
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 – MATERIAIS.....	47
3.2 – CONDIÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA REFINADO.....	47
3.2.1 – Transesterificação etílica em uma etapa reacional.....	47
3.2.2 – Purificação dos ésteres etílicos produzidos.....	49
3.2.3 – Transesterificação etílica em duas etapas reacionais.....	49
3.4 – CÁLCULO DO RENDIMENTO DA REAÇÃO.....	50
3.5 – AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE AO FRIO DO BIODIESEL.....	51
3.5.1 – Síntese do copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA)....	51

3.5.2 – Modificação química do copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA)	52
3.5.3 – Determinação do ponto de fluidez.....	53
3.6 – MÉTODOS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL.....	54
3.6.1 – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	54
3.6.1.1 – <i>Cromatografia de Fase Reversa Quimicamente Ligada (C-18)</i>	55
3.6.1.2 – <i>Cromatografia de Permeação em Gel (CPG)</i>	55
3.6.2 – Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN - ¹ H).....	55
3.7 – ESPECIFICAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS.....	56
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 – TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM UMA ETAPA REACIONAL.....	57
4.2 – ESTRATÉGIAS EMPREGADAS PARA A INDUÇÃO DA SEPARAÇÃO DE FASES.....	59
4.3 –LAVAGEM DOS ÉSTERES ETÍLICOS.....	61
4.4 – PLANEJAMENTOS 2 ³ COM O USO DE NaOH E DE KOH.....	63
4.5 – TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM DUAS ETAPAS REACIONAIS.....	68
4.6 – ANÁLISE DOS ÉSTERES ETÍLICOS.....	69
4.6.1 – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	69
4.6.1.1 – <i>Cromatografia de Fase Reversa Quimicamente Ligada (C-18)</i>	69
4.6.1.2 – <i>Cromatografia de Permeação em Gel (CPG)</i>	72
4.6.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H ¹).....	80
4.7 – AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL AO FRIO.....	84
4.8 – ESPECIFICAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS.....	89
5– CONCLUSÃO.....	92
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
ANEXO 1.....	105
ANEXO 2.....	106
ANEXO 3.....	107

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, pela orientação, inestimável dedicação, determinação, compreensão e amizade durante todo o decorrer deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira pela co-orientação, atenção, amizade e conselhos científicos.

Meu especial agradecimento a minha família, especialmente minha mãe, Maria e meus irmãos, Paulinho e Junior, pelo inestimável amor, apoio nos momentos difíceis e compreensão.

Ao Pedro Henrique Cury Camargo, meu namorado, pelo seu amor, conselhos, suporte e inspiração.

A Universidade Federal do Paraná, por ter-me apoiado e ser minha casa durante estes anos.

Ao LACTEC, por ter me concedido uma bolsa de estudos para a execução deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, Danyella, Aline, Caroline, Rodrigo, Leonardo, Vitor, Anderson, Emir, Thiago e Rafael, pelo apoio, amizade e companheirismo na execução deste projeto.

Ao Cerbio e, em especial, ao Giuliano Fernandes Zagonel, pela realização de algumas análises imprescindíveis para a conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Michael Haas do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), pela doação dos padrões analíticos de ésteres etílicos, bem como os padrões de triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol.

A COAMO, a ALCOPAR e ao The Dallas Group Inc. (USA), pelo fornecimento do óleo de soja refinado, do etanol anidro e Magnesol[®], respectivamente.

A todos que contribuíram para este trabalho direta e indiretamente, incluindo todos os colegas, professores e funcionários técnico-administrativos da UFPR (DQUI).

LISTA DE ABREVIATURAS

ACV = Análise do Ciclo de Vida

ASTM = American Society for Testing and Materials

B2 = mistura contendo 2% em volume de éster etílico em óleo diesel

B5 = mistura contendo 5% em volume de éster etílico em óleo diesel

B20 = mistura contendo 20% em volume de éster etílico em óleo diesel

B100 = biodiesel puro

BPO = peróxido de benzoíla

CLAE = Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CPG = Cromatografia de Permeação em Gel

DAG = diacilglicerol

d_{FS} = densidade da fração superior

DIN = Deutsches Institut für Normung

DP = desvio padrão

FC = fator de conversão estequiométrico

[KOH] = concentração de KOH

MAG = monoacilglicerol

Man = monômero de anidrido maleico

M_{FS} = massa da fração superior

M_{FSL} = massa da fração superior após lavagem

M_O = massa de óleo

[NaOH] = concentração de NaOH

nsf = não separou fases

PC = ponto central

R₁ = rendimento mássico da fração superior antes da lavagem

R₂ = rendimento mássico da fração superior após a lavagem

RM = razão molar etanol:óleo

RMN-¹H = ressonância magnética nuclear de hidrogênio

SMA = copolímero de estireno e anidrido maleico

SMA47S = copolímero de estireno e anidrido maleico, com 47mol%
de grupamentos carboxílicos esterificados

SMA72S = copolímero de estireno e anidrido maleico, com 72mol%
de grupamentos carboxílicos esterificados

T_E = teor em ésteres etílicos

TAG = triacilglicerol

UIR = unidades de índice de refração

V_{FS} = volume da fração superior

Y_E = rendimento real em ésteres

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	CONSUMO ENERGÉTICO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO EM 2002 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2003).....	04
FIGURA 2 -	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS (ÓLEOS VEGETAIS) COM (M)ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES MONOALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA LONGA (BIODIESEL).....	09
FIGURA 3 -	COMPARAÇÃO DAS ESTRUTURAS DO HEXADECANO (DIESEL) (A) E DO PALMITATO DE ETILA (BIODIESEL) (B).....	09
FIGURA 4 -	REDUÇÃO NA EMISSÃO DE POLUENTES DECORRENTE DO USO DE 20% DE BIODIESEL METÍLICO (MISTURAS B20) EM MOTORES DO CICLO DIESEL (ADAPTADO DE SHEEHAN <i>et al.</i> , 1998).....	11
FIGURA 5 -	ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS (ÓLEO DE SOJA) COM ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS (BIODIESEL).....	26
FIGURA 6 -	MECANISMO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS (ÓLEOS VEGETAIS) COM (M)ETANOL EM MEIO ALCALINO PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES MONOALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA LONGA (BIODIESEL).....	29
FIGURA 7 -	MECANISMO DA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS.....	30
FIGURA 8 -	FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL, UTILIZANDO A TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM MEIO ALCALINO COMO MODELO.....	31
FIGURA 9 -	EQUAÇÕES USADAS PARA O CÁLCULO DO RENDIMENTO DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	51
FIGURA 10 -	REAÇÃO DE SÍNTESE DO COPOLÍMERO DE ESTIRENO E ANIDRIDO MALEICO (SMA).....	52
FIGURA 11 -	REAÇÃO DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO COPOLÍMERO DE ESTIRENO E ANIDRIDO MALEICO (SMA ESTERIFICADO).....	53

FIGURA 12 -	DIAGRAMA DOS RENDIMENTOS MÉDIOS (R_2) OBTIDOS NAS POSSÍVEIS COMBINAÇÕES ENTRE RM E (A) [NaOH] E (B) [KOH].....	66
FIGURA 13 -	CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS NAS SEGUINTE CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E TEMPERATURA DE 70°C (EXPERIMENTO 6 DA TABELA 6).....	71
FIGURA 14 -	CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS NAS SEGUINTE CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E TEMPERATURA DE 70°C (EXPERIMENTO 8 DA TABELA 7).....	72
FIGURA 15 -	CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES POR CPG DAS ALÍQUOTAS RETIRADAS DO MEIO REACIONAL DURANTE A PRIMEIRA ETAPA DA REAÇÃO. (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C.....	74
FIGURA 16 -	CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES POR CPG DAS ALÍQUOTAS RETIRADAS DO MEIO REACIONAL DURANTE A SEGUNDA ETAPA DA REAÇÃO. (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C (PARA A LEGENDA, VIDE A FIGURA 15).....	75
FIGURA 17 -	TEOR DE GLICERÍDEOS E ÉSTERES ETÍLICOS OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE POR CPG DE ALÍQUOTAS DA PRIMEIRA ETAPA DE REAÇÃO. (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C.....	77
FIGURA 18 -	TEOR DE GLICERINA LIGADA CONTIDA NOS GLICERÍDEOS DETERMINADOS POR CPG EM ALÍQUOTAS DA SEGUNDA ETAPA DE REAÇÃO. (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C.....	78
FIGURA 19 -	CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES POR CPG DE ALÍQUOTAS RETIRADAS DO MEIO REACIONAL DURANTE A SEGUNDA ETAPA DA REAÇÃO APÓS TRATAMENTO COM MAGNESOL [®] . (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C.....	78
FIGURA 20 -	TEOR DE GLICERINA LIGADA CONTIDA NOS GLICERÍDEOS DETERMINADOS POR CPG EM ALÍQUOTAS DA SEGUNDA ETAPA DE REAÇÃO APÓS TRATAMENTO COM MAGNESOL [®] . (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C.....	79

FIGURA 21 -	ESPECTRO DE RMN- ¹ H DO ÓLEO DE SOJA REFINADO, MOSTRANDO OS SINAIS NA REGIÃO DE 0,50-6,0ppm. EM DETALHE, A AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN- ¹ H NA REGIÃO DE 4,0-4,40ppm, MOSTRANDO OS SINAIS DOS GRUPOS METILÊNICOS DO GLICEROL.....	81
FIGURA 22 -	ESPECTRO DE RMN- ¹ H DO PADRÃO DE OLEATO DE ETILA. EM DETALHE, A AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO NA REGIÃO DE 4,02 A 4,20ppm, MOSTRANDO OS SINAIS DE GRUPO METILÊNICO DA ETOXILA.....	82
FIGURA 23 -	ESPECTRO DE RMN- ¹ H DO MEIO REACIONAL APÓS 1 MINUTO, NO INTERVALO DE 4,05 E 4,20ppm. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, 0,3% DE NaOH E 70°C.....	83
FIGURA 24 -	ESPECTRO DE RMN - ¹ H DO MEIO REACIONAL APÓS 1 MINUTO, NO INTERVALO DE 4,05 E 4,20ppm. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, 1,0% (m/m) DE KOH E 70°C.....	83
FIGURA 25 -	ESPECTRO DE RMN - ¹ H DO MEIO REACIONAL APÓS 60 MINUTOS, NO INTERVALO DE 4,05 E 4,20ppm. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, 0,3% (m/m) DE NaOH E 70°C.....	84
FIGURA 26 -	ESPECTRO DE RMN - ¹ H DO MEIO REACIONAL APÓS 60 MINUTOS, NO INTERVALO DE 4,05 E 4,20ppm. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, 1,0% (m/m) DE KOH E 70°C.....	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESPECIFICAÇÕES PROVISÓRIAS PARA O BIODIESEL NO BRASIL (PORTARIA ANP 255).....	18
TABELA 2 - NÚMERO DE IODO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM ÁCIDOS GRAXOS DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS DISPONÍVEIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	20
TABELA 3 - OLEAGINOSAS DISPONÍVEIS NO TERRITÓRIO NACIONAL PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL (PARENTE, 2003).....	21
TABELA 4 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3	48
TABELA 5 - PROPRIEDADES E MÉTODOS PARA A ESPECIFICAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS.....	56
TABELA 6 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO E RENDIMENTO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS COM NaOH.....	58
TABELA 7 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO E RENDIMENTO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS COM KOH.....	59
TABELA 8 - EFEITOS CALCULADOS EM PONTOS PERCENTUAIS PARA OS PLANEJAMENTOS DESCRITOS NAS TABELAS 5 E 6 E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS-PADRÃO, OBTIDOS A PARTIR DE TRIPLICATAS REALIZADAS NO PONTO CENTRAL.....	64
TABELA 9 - TEORES DE MONOGLICERÍDEOS (%) DAS ALÍQUOTAS DE 60 MINUTOS PARA AS REAÇÕES DE SEGUNDA ETAPA COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM MAGNESOL [®]	79
TABELA 10 TESTES REALIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FLUIDEZ COM O USO DE 25ppm DE SMA47S E SMA72S....	85
TABELA 11 RENDIMENTO DA FRAÇÃO SUPERIOR (R_2) EM REAÇÕES EMPREGANDO KOH SOB DIFERENTES NÍVEIS DE ADITIVAÇÃO COM SMA72S.....	87
TABELA 12 TESTES REALIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FLUIDEZ EM PRODUTOS DE ETANÓLISES REALIZADAS NA PRESENÇA DE 400ppm DE SMA72S.....	88

TABELA 13	ESPECIFICAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS OBTIDOS APÓS	
	UMA SEGUNDA ETAPA DE REAÇÃO.....	89

RESUMO

O biodiesel é quimicamente definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de óleos vegetais, gorduras animais ou matérias graxas de descarte. O processo mais comumente empregado para a sua produção é a transesterificação em meio alcalino (ou alcoólise). Este processo consiste de uma reação química na qual óleos vegetais e/ou gorduras animais (e.g., óleo de soja) reagem com um álcool (etanol ou metanol) em meio alcalino (usualmente NaOH e KOH) para produzir ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerina. Esta reação é reversível e, conseqüentemente, resulta em altos rendimentos apenas quando o equilíbrio é deslocado em direção aos produtos através da otimização de parâmetros experimentais, como a temperatura de reação, a concentração do catalisador e, principalmente, a razão molar álcool:óleo (RM) empregada no processo. Neste trabalho, a etanólise do óleo de soja refinado foi otimizada através de um planejamento experimental cujas variáveis foram: razões molares entre óleo e etanol (RM) de 6:1 e 12:1, concentrações de 0,3 e 1,0% (m/m) de NaOH e KOH e temperaturas de 30 e 70°C. Os resultados demonstraram que o emprego de concentrações elevadas de álcali gerou grandes perdas de rendimento devido a formação de sabões. O maior rendimento em ésteres em uma única etapa reacional correspondeu a 97,2%, utilizando RM de 12:1 (etanol:óleo), 0,3% (m/m) de NaOH e temperatura de 70°C, sendo que rendimentos ligeiramente menores (95,6%) foram obtidos com o emprego de 1,0% (m/m) de KOH a 70°C. A variável de maior importância para a etanólise do óleo de soja foi a razão molar etanol:óleo RM e a temperatura não apresentou efeito significativo no rendimento da reação. Por outro lado, rendimentos superiores a 98% somente foram atingidos quando uma segunda etapa de etanólise foi incluída no processo. Nesse sentido, a realização de uma segunda etapa de etanólise foi consideravelmente simplificada através do emprego de um adsorvente (Magnesol[®]) para a remoção de sabões e outros intermediários de reação. Aditivos poliméricos do tipo estireno anidrido maleico (SMA), com 42mol% (SMA47S) e 72mol% de carboxilas esterificadas (SMA72S), promoveram um abaixamento de 21 e 15°C, respectivamente, no ponto de fluidez de misturas binárias (B5) entre ésteres etílicos e diesel comercial do tipo B. Além de melhorar as propriedades de fluxo, os aditivos SMA esterificados (particularmente o SMA72S), quando adicionados ao óleo de soja antes de sua etanólise, também aceleraram e/ou induziram a separação de fases, particularmente nos experimentos em que KOH foi empregado em baixas concentrações. Estes resultados demonstraram que os aditivos promoveram uma separação de fases mais eficiente, e que o aumento do rendimento da reação dependeu da quantidade de aditivo empregada. Testes de abaixamento de ponto de fluidez, realizados em produtos derivados da aditivação logo no início do processo, também demonstraram que a influência do copolímero sobre as propriedades de fluxo foi mantida no produto final. Em suma, sob condições menos drásticas e de fácil controle operacional, a etanólise do óleo de soja pode ser conduzida com grande sucesso e em alto rendimento, permitindo a obtenção de um produto com qualidade compatível com as especificações vigentes e facilitando a eventual transferência desta tecnologia para o setor produtivo.

Palavras-chave: Óleo de soja refinado, transesterificação etílica, etanólise, biodiesel, aditivos poliméricos, propriedades de fluxo e otimização.

ABSTRACT

Biodiesel is chemically defined as the mono-alkyl esters of long chain fat acids derived from vegetable oils, animal fats and recycled cooking oils. The most widely know process to make biodiesel is the transesterification in alkaline media. This process consists of a chemical reaction in which the triglycerides found in these fatty materials (e.g., soybean oil) react with an alcohol (methanol or ethanol) in alkaline media (NaOH or KOH) to produce mono-alkyl esters (biodiesel) and glycerin. Because this is a reversible reaction, high yields are only achieved when the chemical equilibrium is shifted towards the product through the optimization of fundamental parameters such as the reaction temperature, catalyst concentration and the oil:alcohol molar ratio (MR). In this work, soybean oil ethanolysis was investigated through a series of experimental designs in which three variables were considered in the following levels: ethanol:oil MR 6:1 and 12:1 (w/w), NaOH or KOH at 0.3 and 1.0% (w/w) in relation to the oil mass and reaction temperatures of 30 and 70°C. The results showed that the higher the catalyst concentration, the greater the yield loss due to the formation of soap. The highest yields of 97.2 and 95.6% in ethyl esters were obtained at 70°C, MR of 12:1 and 0.3% NaOH or 1.0% KOH, respectively. The most important variable for soybean oil ethanolysis was the ethanol:oil MR and the temperature had the lowest effect on reaction yield. Reaction yields beyond 98% were only achievable when a second ethanolysis stage was included in the process and this was considerably facilitated through the use of an adsorption stage applying Magnesol[®]. When styrene maleic anhydride (SMA) polymeric additives with 42mol% (SMA47S) and 72mol% (SMA72S) of esterified carboxyl groups were added to B5 biodiesel blends, the pour point of the binary mixture was reduced in 21 and 15°C respectively. In addition, when the additive (particularly the SMA72S) was added directly to the soybean oil before ethanolysis, the subsequent removal of the glycerin phase was considerably facilitated. The benefits of adding SMA72S to the soybean oil were observed particularly when the lowest amount of KOH was used and, in general, improvements on phase separation were highly dependant on the amount of additive used in the reaction mixture. Furthermore, in experiments were SMA72S was added before ethanolysis, the ability of the copolymer to improve the cold-flow properties of biodiesel blends was maintained throughout the reaction. In conclusion, this work has demonstrated that the ethanolysis of refined soybean oil is technically feasible in small scale and that high yields of a good quality biodiesel can be obtained under relatively mild reaction conditions.

Key words: Refined soybean oil, transesterification, ethanolysis, biodiesel, polymeric additives, cold-flow properties, optimization.

1– INTRODUÇÃO

A busca de fontes de energia para reduzir o esforço manual, movimentar usinas, melhorar as condições de conforto e movimentar veículos tem acompanhado a história das civilizações. No entanto, a descoberta do petróleo e de toda a sua potencialidade energética desencadeou, no início do século 20, uma nova revolução industrial, representada principalmente pelo advento dos primeiros veículos movidos a motor de combustão por compressão interna, desenvolvidos por Rudolf Diesel. Com o passar dos anos, melhoramentos foram realizados tanto no combustível derivado do petróleo (então denominado óleo diesel) quanto no motor que o utilizava e, desde então, a maior parte da demanda energética global tem sido atendida por derivados do petróleo, sendo o óleo diesel uma de suas principais frações.

1.1 – ÓLEO DIESEL

Óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto (Petrobras, 2004).

A composição em hidrocarbonetos do óleo diesel é muito variável, envolvendo moléculas de 9 a 20 átomos de carbono que podem ser classificadas em quatro categorias: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A predominância de um ou de outro tipo depende do petróleo que originou o combustível e, ainda, do processamento e tratamento a que foi submetido na refinaria. Além disso, a distribuição dos hidrocarbonetos está intrinsecamente relacionada às propriedades

físico-químicas que conferem ao óleo diesel propriedades combustíveis. Assim, a relação carbono/hidrogênio, fundamental na combustão, é bastante variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos. Propriedades como densidade, faixa de destilação, poder calorífico, viscosidade, ponto de fluidez e número de cetano são influenciadas por variações na composição química do óleo diesel (Petrobras, 2004).

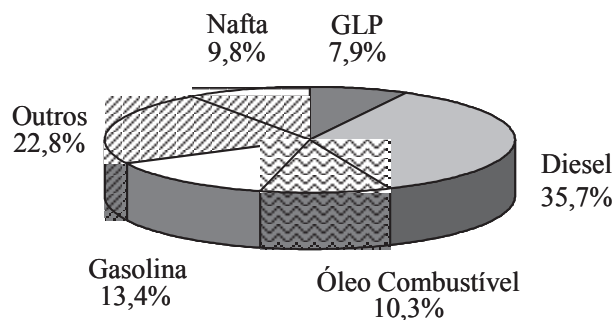
São especificados quatro tipos básicos de óleo diesel, os quais estão divididos em duas categorias: óleo diesel automotivo e óleo diesel marítimo. Na classe do óleo diesel automotivo, estão inseridos o diesel tipo B e o tipo D, cujas características são ajustáveis às necessidades ambientais e dos usuários. A diferença fundamental entre o óleo diesel tipo B e o tipo D é o teor máximo de enxofre presente em suas composições químicas. O óleo diesel tipo B é caracterizado por possuir um teor de enxofre de, no máximo, 0,35%, enquanto o diesel D apresenta um limite máximo de 0,2% em enxofre. Devido às crescentes preocupações com o meio ambiente, um regulamento técnico do Ministério do Meio Ambiente (MMA) prevê que as regiões metropolitanas sejam abastecidas somente com o óleo diesel tipo D (diesel metropolitano), visto que o seu teor de enxofre é menor quando comparado como diesel B. Por outro lado, o diesel tipo B é mais usado nas regiões do interior do Brasil, abastecendo veículos de carga, tratores e colheitadeiras usados nas áreas agrícolas. Desta forma, a adoção de tal medida contribui para a melhoria da qualidade do ar em áreas de maior concentração populacional. Para evitar que o diesel B (interior) seja utilizado em regiões metropolitanas, a Portaria 310 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) vincula a adição de 20ppm de um corante vermelho que não acarreta alterações em suas especificações técnicas, bem como no seu custo.

O óleo diesel marítimo difere do óleo diesel automotivo apenas pela necessidade de se especificar o seu ponto de fulgor, ou seja, a menor temperatura que o combustível vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura explosiva, quando em presença de uma fonte de ignição. Para o óleo diesel marítimo, o ponto de fulgor é fixado em um valor mínimo de 60°C, enquanto que o ponto de fulgor do diesel automotivo é de 38°C, no mínimo.

O óleo diesel marítimo está dividido em dois grupos, o comercial e o especial para a Marinha. Este último também é usado em embarcações na região do Ártico. O diesel usado pela marinha é produzido para atender as necessidades militares, pois oferece maior rigidez quanto às características de ignição, volatilidade, de escoamento a baixas temperaturas e de teor de enxofre. Estas características são fundamentais para a sua utilização em condições adversas, nas quais são exigidos desempenho e rapidez (Petrobras, 2004).

O atual modelo energético brasileiro é apoiado, entre outros pontos, no transporte de cargas por via rodoviária, em detrimento aos transportes ferroviário, fluvial ou por cabotagem. Isso faz com que o óleo diesel seja o derivado propulsor do refino em nosso país, correspondendo a 34% volume do barril de petróleo. O maior uso do diesel se dá no transporte rodoviário (75%), seguido do setor agropecuário (16%) e geração de energia elétrica (5%). No transporte rodoviário, o consumo de óleo diesel cresceu 2,5% em 2002 e, no setor agropecuário, aumentou 7%. Neste cenário, o óleo diesel é responsável por 35,7% do consumo energético proveniente de fontes fósseis. A estrutura da demanda de derivados de petróleo em 2002 está demonstrada na Figura 1 (Ministério de Minas e Energia, 2003).

FIGURA 1 – CONSUMO ENERGÉTICO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO EM 2002
(MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2003)



No entanto, é de domínio público que as reservas de petróleo são finitas, têm natureza não renovável e estão cada vez mais difíceis de serem exploradas. Além disso, turbulências no mercado internacional do petróleo estão se tornando cada vez mais comuns e o seu emprego em larga escala vem causando sérios danos ambientais. Isto porque o setor de transportes é um dos principais responsáveis pelo aumento dos índices de poluição da atmosfera, pois os gases emitidos por centenas de milhares de motores exercem efeitos prejudiciais sobre o meio ambiente, como a diminuição da qualidade do ar, a ocorrência de chuvas ácidas e a alteração de ecossistemas, além de obviamente aumentarem as consequências do efeito estufa no planeta.

Efeitos como o aumento da temperatura média global, as alterações no perfil das precipitações pluviométricas e a elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial (Peterson e Hustrulid, 1998; Shay, 1993). Como consequência, há uma significativa diminuição da qualidade de vida e um aumento do índice de pobreza das populações que habitam as regiões mais afetadas do planeta. Diante destes fatos, a criação e a

manutenção de programas voltados à investigação de fontes alternativas de energia têm sido fortemente incentivadas em vários países.

Recentes levantamentos demonstraram que apenas 2,2% da energia consumida no mundo é proveniente de fontes renováveis (Pessuti, 2003), o que evidencia um extraordinário potencial e uma necessidade imediata de expansão. Considerando-se apenas a biomassa proveniente de atividades agroindustriais, ou seja, resíduos agrícolas, florestais e agropecuários, calcula-se que o potencial energético desse material seja equivalente a, aproximadamente, 6.587 milhões de litros de petróleo ao ano (Staiss e Pereira, 2001). Diante de todo esse potencial, tem havido uma crescente disseminação de projetos e de ações voltados para o uso de óleos vegetais e de resíduos urbanos e agroindustriais para a geração de energia, particularmente por meio de unidades de co-geração (Cenbio, 2003).

A utilização de biodiesel no transporte rodoviário e urbano pode oferecer grandes vantagens para o meio ambiente, tendo em vista que a sua emissão de poluentes é bem menor do que a do diesel de petróleo (Masjuk e Sapuan, 1995; Clark *et al.*, 1984). Com efeito, o potencial do biodiesel em contribuir para a diminuição do aquecimento global tem sido avaliado por vários autores (Peterson e Hustrulid, 1998; EPA, 2002; Makareviciene e Janulis, 2003), particularmente através da sua capacidade em reduzir o dióxido de carbono (CO₂) introduzido na atmosfera via combustão interna em motores do ciclo diesel.

A ONU, através do Protocolo de Quioto, vem tentando mobilizar a comunidade internacional para que promova uma ação conjunta que vise estabilizar na atmosfera a concentração dos gases causadores do efeito estufa e, assim, limitar a interferência antropogênica sobre o sistema climático global (Greenpeace International, 2003). Foi definido no fórum ambiental Rio-92 que os termos do

referido acordo somente entrariam em vigor quando o conjunto de seus signatários somasse, no mínimo, 55% do total de países emissores do globo, algo que somente seria possível com a ratificação de, pelo menos, uma das grandes potências mundiais, a Rússia ou os Estados Unidos. No entanto, a incerteza sobre o Protocolo de Quioto iniciou-se quando os Estados Unidos decidiram abandoná-lo, em 2001, argumentando que o acordo prejudicaria a economia norte-americana. Felizmente, aos 18 de novembro do corrente, o embaixador da Rússia no Conselho de Segurança da ONU, Andrey Denisov, entregou a documentação necessária, que inclui uma carta do presidente Vladimir Putin e os instrumentos de ratificação, ao secretário-geral da ONU, Kofi Annan, na sede do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Com recente adesão da Rússia, o número de ratificações sobe para 128 e as emissões para 61,6%. Agora que os requisitos estão cumpridos, o Protocolo de Quioto entrará em vigor no dia 16 de fevereiro de 2005, em caráter vinculativo para todos os países que o ratificaram. Os países desenvolvidos terão de reduzir as suas emissões, coletivamente, em cinco por cento até 2012, em relação aos níveis de 1990.

O Brasil, apesar de não ser um grande emissor de gases poluentes, vem promovendo medidas para o desenvolvimento de alternativas à matriz energética nacional e para a atualização periódica dos inventários nacionais sobre as emissões de gases do efeito estufa (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002). No momento em que o mercado de carbono estiver regulamentado, este conhecimento terá uma importância vital para que o país possa conquistar espaço e usufruir dessa nova estratégia de geração de riquezas, de redistribuição de renda e de inclusão social.

1.2 – ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE ENERGÉTICA RENOVÁVEL

A biomassa tem atraído muita atenção nestas últimas décadas por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985; Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002; U.S. Department of Energy, 1998). Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (Ramos *et al.*, 2003).

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustíveis alternativos tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas (Nag *et al.*, 1995; Piyaporn *et al.*, 1996). No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (c) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) o comprometimento da durabilidade do motor; e (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção. Outros autores (Goering e Fry, 1984; Kobmehl e Heinrich, 1998; Ghassan *et al.*, 2003) demonstraram que a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais *in natura* podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento de motores do ciclo Diesel.

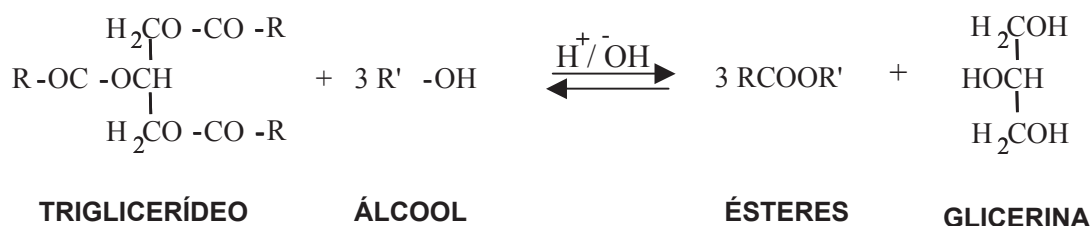
Pelas razões expostas acima, a utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo ao diesel está condicionada à adaptações especiais dos

motores, afim de resolver as desconformidades advindas do seu emprego direto. Dentre os problemas que geralmente aparecem após longos períodos de utilização, destacam-se a formação de gomas e de depósitos de carbono por combustão incompleta no motor, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de reações de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção, decorrente da alta viscosidade, baixa volatilidade, caráter poli-insaturado dos triglicerídeos e do teor de ácidos graxos livres que algumas matérias graxas possam apresentar (Peterson *et al.*, 1983; Pryde, 1983; Ma e Hanna, 1999).

Para resolver as desconformidades descritas acima, houve um considerável investimento na adaptação dos motores para que o uso de óleos vegetais *in natura* pudesse ser viabilizado, particularmente na produção de energia elétrica em geradores movidos por motores estacionários de grande porte. Nesses casos, o regime de operação do motor é constante e isso facilita o ajuste dos parâmetros para garantir uma combustão eficiente do óleo vegetal, podendo ser utilizada, inclusive, uma etapa de pré-aquecimento (pré-câmaras) para diminuir sua viscosidade e facilitar a sua injeção na câmara de combustão. No entanto, para motores em que o regime de funcionamento é variável (*e.g.*, no setor de transportes), foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo mediante a qual suas propriedades se tornam mais adequadas ao uso como combustível. Assim, em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através do processo químico de transesterificação (Figura 2), cujos objetivos eram os de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez e ajustar os seus índices de viscosidade e de densidade específica (Mittelbach *et al.*, 1983; Shay, 1993; Stournas *et al.*, 1995; Ma e Hanna, 1999). Deste

modo, um biocombustível renovável, denominado biodiesel, pode ser produzido com propriedades bastante compatíveis às do diesel convencional.

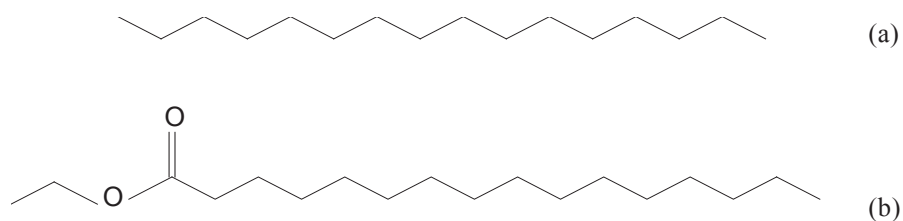
FIGURA 2 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS (ÓLEOS VEGETAIS) COM (M)ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES MONOALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA LONGA (BIODIESEL)



R = grupo alquila ou CH₃ - ; CH₃CH₂ -

A Figura 3 apresenta uma comparação interessante entre as estruturas do palmitato de etila e o hexadecano (cetano) que, em última análise, representam os componentes de referência para o biodiesel e para o diesel de petróleo, respectivamente. Através dessas estruturas, pode-se observar facilmente a complementaridade entre a composição química de ambas, com uma pequena vantagem para o éster (biodiesel), que por ser um composto oxigenado, apresentará melhor comportamento frente ao processo de combustão (Anastopoulos *et al.*, 2005).

FIGURA 3 – COMPARAÇÃO DAS ESTRUTURAS DO HEXADECANO (DIESEL) (A) E DO PALMITATO DE ETILA (BIODIESEL) (B)



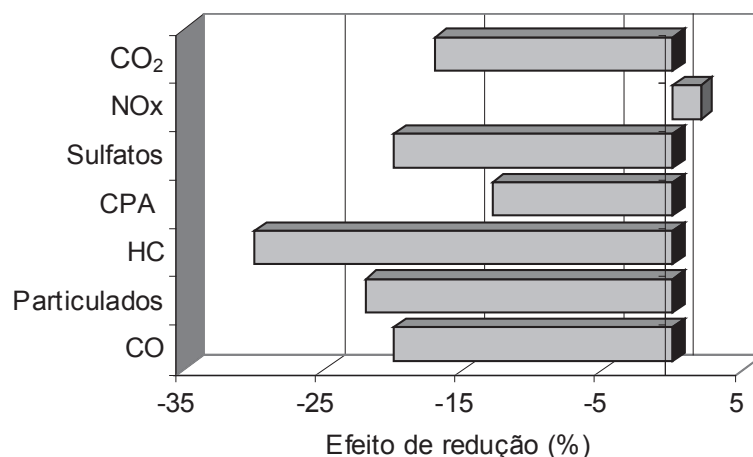
Em um processo ideal de combustão, todo o carbono presente na composição química do (bio)combustível é convertido em gás carbônico (CO_2) e o nitrogênio presente no ar é liberado novamente para a atmosfera sem sofrer qualquer transformação química. Entretanto, no processo real de combustão, parte do carbono permanece como hidrocarbonetos (HC) e outra parte como monóxido de carbono (CO) e/ou aldeídos, enquanto que o nitrogênio é parcialmente convertido em óxidos de nitrogênio (NO_x).

A combustão de cada litro de biodiesel libera cerca de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de CO_2 liberada na atmosfera por um litro de diesel convencional (Peterson e Hustrulid, 1998). Todavia, diferentemente do combustível fóssil, o CO_2 liberado na queima do biodiesel é reciclado por absorção durante o crescimento das oleaginosas (fotossíntese) (Sheehan *et al.*, 1998; TÜV, 2002). Assim, a produção do biodiesel está inserida em um processo cíclico que auxilia na minimização do efeito estufa, pois há um certo equilíbrio entre a massa de carbono fixada e aquela liberada ou dispersa na atmosfera. Para cada quilograma de diesel não usado, um equivalente a 3,11 kg de CO_2 , mais um adicional de 15 a 20% referente à sua energia de produção, deixará de ser produzido (Peterson e Hustrulid, 1998). Foi também estimado que a redução máxima na produção de CO_2 , devido ao uso global de biodiesel, será de aproximadamente 113-136 bilhões de kg por ano (EPA, 2002).

De acordo com a literatura (Peterson e Hustrulid, 1998; EPA, 2002; Makareviciene e Janulis, 2003), as emissões de gases poluentes, tais como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), compostos poliaromáticos (CPAs) de alto potencial carcinogênico, materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SO_x) e CO_2 , são bem menores para o biodiesel em comparação ao petrodiesel, demonstrando que o uso deste em substituição ao combustível fóssil traz grandes

benefícios para o meio ambiente. A substituição total do diesel de petróleo por ésteres metílicos de óleo de soja diminui as emissões de CO₂, CO, HC, CPAs, SO_x e MP nas proporções de 78-100, 48, 67, 80, 99 e 47%, respectivamente (EPA, 2002; TÜV, 2002; Parente, 2003), fato que persiste, embora em menores proporções, quando o biodiesel é utilizado em misturas binárias (Figura 4). No entanto, vários estudos têm demonstrado que as emissões de NO_x são realmente maiores para o biodiesel, pois a câmara de combustão do motor foi projetada para a queima de um combustível de composição química distinta. Sendo assim, o aumento na emissão de NO_x pode ser resolvido através de ajustes na regulagem do ponto de injeção do motor (Laurindo, 2003) ou, alternativamente, pelo uso de conversores catalíticos, a exemplo do que é hoje utilizado nos carros a gasolina (TÜV, 2002). Por outro lado, a ausência total de enxofre em sua composição química confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois não há emissões de gases sulfurados (SO_x), característicos em motores movidos a derivados de petróleo. Dessa forma, há uma contribuição efetiva para a minimização do fenômeno da chuva ácida (Chang *et al.*, 1996).

FIGURA 4 – REDUÇÃO NA EMISSÃO DE POLUENTES DECORRENTE DO USO DE 20% DE BODIESEL METÍLICO (MISTURAS B20) EM MOTORES DO CICLO DIESEL (ADAPTADO DE SHEEHAN *et al.*, 1998)



O biodiesel também oferece vantagens sócio-econômicas interessantes, pois atua como elemento regulador do mercado de óleos vegetais, gera empregos, contribui para a fixação do homem no campo e não requer qualquer alteração tecnológica nos motores, podendo ser usado puro ou em misturas e ainda devido à sua alta lubricidade, podendo causar um aumento na vida útil dos motores (Ramos *et al.*, 2003; Geller e Goodrun, 2004).

Por estas razões, o biodiesel apresenta-se como um candidato em potencial para a substituição total ou parcial do petrodiesel, além da vantagem de poder ser produzido com o emprego de uma tecnologia simples, fácil de ser transferida para o setor produtivo (Ramos *et al.*, 2003; 2004).

1.3 – O BIODIESEL COMO ALTERNATIVA PARA A MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (Figura 2) (Schuchardt *et al.*, 1998; Zagonel e Ramos, 2001; Ramos, 1999, 2003). Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados ao tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel por um combustível de menor impacto ambiental, como seria o caso dos usos de: (a)

óleos vegetais *in natura*, quer puros ou em mistura; (b) bioóleos, produzidos pela conversão catalítica de óleos vegetais (pirólise); e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis (Ma e Hanna, 1999). Portanto, é importante frisar que biodiesel deve ser tão somente definido como o produto da transesterificação de óleos vegetais que atende aos parâmetros fixados pelas normas ASTM D6751 (American Standard Testing Methods, 2003), DIN 14214 (Deutsches Institut für Normung, 2003) ou ANP 255 (Agência Nacional do Petróleo, 2003), que estabelece a base das especificações que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro. A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos movidos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos na adaptação de motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como o óleo *in natura*, as microemulsões, o gás natural ou o biogás, requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (Laurindo, 2003).

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol de origem petroquímica como agente de transesterificação, sendo esta a matéria-prima mais abundantemente utilizada na Europa e nos USA. Isso significa que a prática adotada no Brasil, isto é, da utilização do etanol derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto verdadeiramente renovável (Zagonel, 2000). Assim, por envolver a participação de vários segmentos da sociedade, tais como as cadeias produtivas do etanol e das oleaginosas, a implementação do biodiesel de natureza

etífica abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes da sua grande capacidade de geração de empregos, culminando com a valorização do homem no campo e a promoção do trabalhador rural. Além disso, há ainda as demandas por mão-de-obra qualificada para o processamento dos óleos vegetais, permitindo a integração, quando necessária, entre os pequenos produtores e as grandes empresas (Campos, 2003).

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma quantidade considerável desse produto vem sendo importada anualmente (Nogueira e Pikman, 2002). Dados atualizados da ANP (<http://www.anp.org.br>) indicam que o Brasil importa 9% do total de diesel que consome. No entanto, este percentual sobe para 15% quando as importações de petróleo são levadas em consideração, já que o diesel corresponde a aproximadamente 34% do volume total refinado a partir do óleo cru (Petrobrás, 2004).

Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adições de 2 a 5% no diesel de petróleo (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002), resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa (Mittelbach *et al.*, 1985). Sendo assim, sua difusão, em longo prazo, proporcionará maiores expectativas de vida à população e, como consequência, um declínio nos gastos com saúde pública, possibilitando o redirecionamento de verbas para outros setores, como a educação e a previdência social. Cabe aqui ainda ressaltar que, em termos gerais, a adição de biodiesel ao petrodiesel pode melhorar as propriedades do combustível fóssil, corrigindo a viscosidade de óleo diesel com

baixo teor de enxofre, permitindo uma redução dos níveis de ruído do motor e melhorando a eficiência da combustão pelo aumento do número de cetano (Gallo, 2003).

Em diversos países, o biodiesel já é uma realidade. Na Alemanha, por exemplo, existe uma frota significativa de veículos leves, coletivos e de carga que utilizam biodiesel derivado de plantações específicas para fins energéticos e distribuído por mais de 1.000 postos de abastecimento. A Alemanha já chegou a consumir 300 mil toneladas anuais de biodiesel e tem como meta substituir, em um período de dez anos, cerca de 5% de seu consumo em petrodiesel. Para que possa atender a essa demanda, este país necessita adquirir o excedente de óleo vegetal de outros países (Rabelo, 2001). O preço médio do petrodiesel na Alemanha, em abril de 2002, foi de 0,84 Euros por litro contra 0,73 Euros por litro de biodiesel na mesma época. Essa prática de menor preço na Alemanha é explicável pela concessão de uma completa isenção de tributos em toda a cadeia produtiva do biodiesel (Parente, 2003). Outros países da União Européia (UE) também têm desenvolvido programas nacionais de biocombustíveis e, como consequência, o consumo europeu de biodiesel aumentou em 200.000 toneladas entre os anos de 1998 e 2000.

A UE produziu 493,9 mil toneladas de biodiesel em 1999, sendo a França responsável por aproximadamente 50% deste total. Em 2000, a produção francesa subiu para 317,5 mil toneladas e 300.000 hectares do cultivo de colza foram destinados para produção de biodiesel. A França utiliza o biodiesel de forma obrigatória em misturas do tipo B5, ou seja, todo o diesel consumido nacionalmente contém 5% de biodiesel de origem metilica. No entanto, para dar sustentação a este crescente mercado, a produção de biodiesel na UE recebe vários incentivos fiscais,

representados por uma forte desoneração tributária e alterações importantes na legislação ambiental.

Os Estados Unidos e vários países da Comunidade Européia já utilizam o biodiesel em larga escala, quer comercial ou experimentalmente, através de políticas ousadas de incentivos ambientais e econômicos (Raneses *et al.*, 1999). No entanto, no Brasil, desde as iniciativas realizadas na década de 80, pouco se investiu neste importante setor da economia. Porém, a reincidência de turbulências no mercado internacional do petróleo, aliada às pressões que o setor energético vem sofrendo dos órgãos ambientais, fez com que o Governo iniciasse um novo esforço em torno da utilização de óleos vegetais transesterificados na matriz energética nacional. Este esforço foi materializado na forma de um programa nacional, intitulado Programa Nacional de Desenvolvimento Tecnológico de Biocombustíveis (Portaria nº. 702 do MCT, de 30 de outubro de 2002), cujo lançamento solene foi realizado em Curitiba durante a abertura do Seminário Internacional de Biodiesel (24 a 26 de outubro, Blue Tree Towers Hotel). Naquela mesma ocasião, foram também instituídas a Rede Nacional de Biodiesel (PROBIODIESEL) e o Centro Nacional de Referência em Biocombustíveis (CERBIO), com sede na cidade de Curitiba, fruto de uma parceria entre o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) e a Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (SETI, Paraná). Iniciativas como essas têm demonstrado a seriedade com que o Governo Federal está avaliando o desenvolvimento deste novo setor da economia. Desde então, a necessidade de projetos regionais, voltados à otimização do processo de transesterificação de óleos vegetais, tem sido considerada prioritária para permitir ao país uma diminuição de sua dependência sobre a “importação” de tecnologias e possa conduzir com mais

autonomia (e soberania) os seus programas tecnológicos de maior importância sócio-ambiental.

A concepção inicial do PROBIODIESEL foi a de facultar o uso de misturas na proporção de até 5% de biodiesel no diesel de petróleo (misturas B5), limitando o biodiesel puro (B100) a situações especiais, como a geração de energia elétrica através de grupos geradores. A implementação deste programa exigirá uma atuação efetiva por parte dos órgãos reguladores, de forma que a não obrigatoriedade do uso (fundamental para atender às exigências do Protocolo de Quioto) seja garantida, e que a política de implementação do uso de misturas atenda aos critérios técnicos previamente estipulados no cronograma de evolução do projeto. É importante salientar que a qualidade do biocombustível a ser empregado no programa vem sendo parcialmente garantida pelas especificações preliminares propostas pela ANP (Tabela 1).

Dados recentemente divulgados pelo Ministério de Minas e Energia (MME) revelaram que o consumo nacional de petrodiesel atingiu níveis da ordem de 39 milhões de litros no ano de 2002. Isto significa que, para a implementação de um programa de adição de 5% de óleos vegetais (modificados ou não) na matriz energética nacional, será necessária a produção anual de 1,8 milhões de litros do produto, exigindo algo em torno de 3 milhões de hectares de área cultivada. Esses números, se adequados à cadeia produtiva da soja (aqui apenas admitida como modelo), representariam, segundo pesquisas, uma produção de 9 milhões de toneladas de matéria-prima, proporcionais a 7,2 milhões de toneladas de farelo e cerca de 234 mil postos de trabalho (Peres e Freitas Jr., 2003). Segundo a Embrapa, o país tem plenas condições de atingir esses níveis de produção em um curto espaço de tempo, oferecendo, indiscutivelmente, uma oportunidade ímpar para um

país que almeja um crescimento imediato de pelo menos 5% em seu produto interno bruto.

TABELA 1 – ESPECIFICAÇÕES PROVISÓRIAS PARA O BIODIESEL NO BRASIL (PORTARIA ANP 255)

Propriedades	Limites	Métodos
Ponto de fulgor (°C)	100 mín.	NBR14598; ISO/CD3679
Água e sedimentos (%)	0,02 máx.	D2709
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	ANP 310	NBR10441; D445; EN/ISO3104
Cinzas sulfatadas (% m/m)	0,02 máx.	NBR9842; D874; ISO3987
Enxofre (% m/m)	0,001 máx.	D5453; EN/ISO14596
Corrosividade ao cobre por 3h a 50°C	No. 1 máx.	NBR14359; D130; EN/ISO2160
Número de cetano	45 mín.	D613; EN/ISO5165
Ponto de névoa (°C)	ANP 310	NBR14747; D6371
Resíduo de carbono (% m/m)	0,05 máx.	D4530; EN/ISO10370
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,80 máx.	NBR14448; D664; prEN14104
Glicerina livre (% m/m)	0,02 máx.	D6854; prEN14105-6
Glicerina total (% m/m)	0,38 máx.	D6854; prEN14105
Curva de destilação 95% (°C)	360 máx.	D1160
Fósforo (mg/kg)	10 máx.	D4951; prEN14107
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ANP 310	NBR7148/14065; D1298/4052
Álcool (% m/m)	0,50 máx.	prEN14110
Número de iodo	Anotar	prEN14111
Monoglicerídeos (% m/m)	1,00 máx.	D6584; prEN14105
Diglicerídeos (% m/m)	0,25 máx.	D6584; prEN14105
Triglicerídeos (% m/m)	0,25 máx.	D6584; prEN14105
Na + K (mg/kg)	10 máx.	prEN14108-9
Aspecto	LII	----
Estabilidade oxidativa à 110°C (h)	6 mín.	prEN14112

Deve-se ainda destacar que a inserção do biodiesel na matriz energética nacional representa um poderoso elemento de sinergia para com o agronegócio da cana, cujo efeito será extremamente benéfico para a economia nacional (Ramos, 1999, 2003). A produção de etanol é expressiva em praticamente todas as regiões do país, e o novo programa somente terá a contribuir para o aumento da competitividade do setor, valendo-se, inclusive, da rede de distribuição já existente e

do excelente desempenho das tecnologias desenvolvidas para a cadeia produtiva da cana (Campos, 2003).

Nesse contexto, o Brasil se encontra em uma condição que país algum jamais esteve na história do mundo globalizado. Com a evidente decadência das fontes fósseis, nenhuma outra região tropical tem porte e condições tão favoráveis para assumir a posição de um dos principais fornecedores de biocombustíveis e tecnologias limpas para o século XXI (Vidal, 2000).

1.4 – PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

De uma forma geral, pode-se afirmar que monoalquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, mas nem todo óleo vegetal pode (ou deve) ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto número de iodo, que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel (Tabela 2).

Dentre as oleaginosas já investigadas para a produção de biodiesel, figuram a soja, o girassol, a mamona, o milho, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim, entre outras (Parente, 2003; Pyaporn *et al.*, 1996; Ramos *et al.*, 2003). Gorduras animais e óleos usados para cocção de alimentos também são utilizados como matérias-primas alternativas (Ma e Hanna, 1999). No entanto, é importante ressaltar que as propriedades químicas e físicas da matéria-prima empregada no processo estão diretamente associadas ao rendimento da transesterificação e, por

consequente, à qualidade do produto final para fins combustíveis (Lang *et al.*, 2001; Barnwal e Sharma, 2004).

TABELA 2 – NÚMERO DE IODO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM ÁCIDOS GRAXOS DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS DISPONÍVEIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

FONTE	N° DE IODO	PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS						
		Láurico	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Sebo bovino	38-46	-	2,0	29,0	24,5	44,5	-	-
Banha suína	46-70	-	-	24,6	15,0	50,4	10,0	-
Côco	8-10	45,0	20,0	5,0	3,0	6,0	-	-
Oliva	79-88	-	-	14,6	-	75,4	10,0	-
Amendoim	83-100	-	-	8,5	6,0	51,6	26,0	-
Algodão	108-110	-	-	23,4	-	31,6	45,0	-
Milho	111-130	-	-	6,0	2,0	44,0	48,0	-
Flax	173-201	-	3,0	6,0	-	-	74,0	17,0
Soja	137-143	-	-	11,0	2,0	20,0	64,0	3,0

O Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel (Tabela 3). No entanto, a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental, passando inclusive por importantes aspectos agronômicos, tais como, (a) o teor em óleos vegetais; (b) a produtividade por unidade de área; (c) o equilíbrio agronômico e demais aspectos relacionados ao ciclo de vida da planta; (d) a atenção aos diferentes sistemas produtivos; (e) o ciclo da planta (sazonalidade); e (f) a sua adaptação territorial, que deve ser tão ampla quanto possível, atendendo às diferentes condições edafoclimáticas (Ramos, 1999, 2003; Peres e Freitas Jr., 2003). Avaliações como essas têm sido consideradas absolutamente fundamentais para a compilação da

análise do ciclo de vida (ACV) do biodiesel, fato hoje da maior importância para um país que pretende explorar os seus recursos naturais (biomassa), de forma comprovadamente sustentável, para aplicações no setor energético.

Da mesma forma como foram definidos alguns aspectos agronômicos essenciais para que um determinado óleo vegetal apresente competitividade como matéria-prima para a produção de biodiesel, importantes aspectos tecnológicos também precisam ser atendidos e estes estão relacionados: (a) à complexidade exigida para o processo de extração e tratamento do óleo; (b) à presença de componentes indesejáveis no óleo, como é o caso dos fosfolipídeos presentes no óleo de soja; (c) ao teor de ácidos graxos poli-insaturados; (d) ao tipo e teor de ácidos graxos saturados; e (e) ao valor agregado dos co-produtos, como hormônios vegetais, vitaminas, anti-oxidantes, proteína solúvel e fibras de alto valor comercial.

TABELA 3 – OLEAGINOSAS DISPONÍVEIS NO TERRITÓRIO NACIONAL PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL (PARENTE, 2003)

<i>Região</i>	<i>Óleos vegetais disponíveis</i>
Norte	Dendê, babaçu e soja
Nordeste	Babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco
Centro-oeste	soja, mamona, algodão, girassol, dendê, nabo forrageiro
Sudeste	soja, mamona, algodão e girassol
Sul	soja, canola, girassol, algodão e nabo forrageiro

Várias oleaginosas (Tabelas 2 e 3), que ainda se encontram em fase de avaliação e desenvolvimento de suas cadeias produtivas, podem ser empregadas para a produção do biodiesel. Várias dessas oleaginosas já tiveram as suas respectivas competitividades técnica e sócio-ambiental demonstradas para a produção de biodiesel, restando apenas a implementação de projetos de ampliação de escala e a condução de estudos agronômicos mais aprofundados que venham a

garantir a disponibilidade da matéria-prima nos momentos de maior demanda (Campos, 2003; Parente, 2003; Peres e Junior, 2003).

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo e, atualmente, tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos vegetais. Dada a grandeza do agronegócio da soja no mercado brasileiro, é relativamente fácil reconhecer que essa oleaginosa apresenta o maior potencial para servir de modelo ao desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel. Apenas como exemplo, dados divulgados pela Abiove (Associação Brasileira dos Produtores de Óleos Vegetais) demonstraram que o setor produtivo da soja já está preparado para atender à demanda nacional de misturar até 5% de biodiesel no diesel de petróleo. Proporções superiores a esta mereceriam uma nova avaliação para que não haja dúvidas quanto ao abastecimento de óleo a esse novo setor da economia. Por outro lado, segundo dados oficiais da Embrapa (Peres e Junior, 2003), o Brasil apresenta um potencial de mais de 90 milhões de hectares de áreas degradadas e/ou não exploradas que poderiam servir para um projeto de expansão da atual fronteira agrícola. Considerando apenas a utilização da soja como matéria-prima para a produção de biodiesel, serão necessários “apenas” 3 milhões de hectares, ou 1,8 bilhões de litros de óleo, para a implementação do B5 (mistura composta de 5% de biodiesel e 95% do petrodiesel), o que culminaria na geração dos já divulgados 234 mil empregos diretos e indiretos.

Cerca de 99% dos triglicerídeos presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos esteárico (3,7%), linolênico (8,6%), palmítico (10,2%), oléico (22,8%) e linoléico (53,7%) (Ma e Hanna, 1999). Além dos triglicerídeos presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e

fosfatídeos. Dentre estes merecem destaque os tocoferóis e, principalmente, os fosfatídeos (Moretto e Fett, 1998).

Os tocoferóis são componentes antioxidantes que conferem aos óleos brutos maior estabilidade à rancidez oxidativa. Entretanto, durante as etapas de refino, especialmente na neutralização e na clarificação, há uma perda de tais agentes de estabilização e os óleos vegetais passam a apresentar menor estabilidade à oxidação e/ou rancificação (Moreto e Fett, 1998). Esta tendência, que compromete a vida útil do óleo para fins alimentícios, também pode ser transferida para o éster obtido via transesterificação, constituindo-se em problema crítico para a viabilidade técnica do biodiesel.

Os fosfatídeos correspondem a moléculas de glicerol esterificadas com ácidos graxos e ácido fosfórico (H_3PO_4). No óleo bruto de soja, esses componentes são representados por lecitinas, cefalinas e pelo fosfatidil-inositol, que correspondem, em média, a 2,1% de sua composição química (Moreto e Fett, 1998). Na transesterificação, a presença de fosfatídeos no meio reacional causa dificuldades na purificação dos ésteres e, conseqüentemente, compromete a qualidade do biodiesel produzido, pois suas propriedades tensoativas limitam a recuperação da glicerina por dificultar a separação de fases (Zagonel, 2000). Por outro lado, os fosfatídeos causam danos irreversíveis às partes internas do motor, como aumento de depósitos de carbono e corrosão durante o processo de combustão. Entretanto, os fosfatídeos são facilmente removidos do óleo bruto por lavagem aquosa, devido às suas propriedades anfótericas e comportamento micelar. Este processo é chamado de degomagem e os resíduos dele provenientes correspondem às gomas ricas em lecitina, as quais têm grande importância na indústria alimentícia. De um modo geral, a degomagem é primeira etapa do processo

de refino de óleos brutos e, portanto, antecede as etapas de branqueamento e desodorização. O processo de refino também apresenta outras finalidades como a eliminação de substâncias coloidais, proteínas, ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, polímeros, lactonas, acetais e substâncias inorgânicas tais como sais de cálcio, silicatos e fosfatos livres (Moreto e Fett, 1998). Portanto, para que a qualidade no produto final (biodiesel) seja garantida, certos óleos vegetais poderão exigir etapas de pré-tratamento ou de refino e este é certamente o caso da soja, cujo óleo é rico em gomas e fosfolipídeos (Ramos *et al.*, 2003).

Enfim, dada à multiplicidade de matérias-primas que hoje existe para a produção de biodiesel, é plausível dizer que somente através do conhecimento pleno das propriedades que determinam os padrões de identidade do biodiesel é que será possível estabelecer parâmetros de controle que garantirão a qualidade do produto a ser incorporado na matriz energética nacional.

1.5 – O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O processo químico empregado mundialmente para a produção de biodiesel é o da transesterificação ou álcoolise, na qual um óleo vegetal triglicéridico (e.g., soja) reage com um álcool (comumente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino) para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerol (Figura 2).

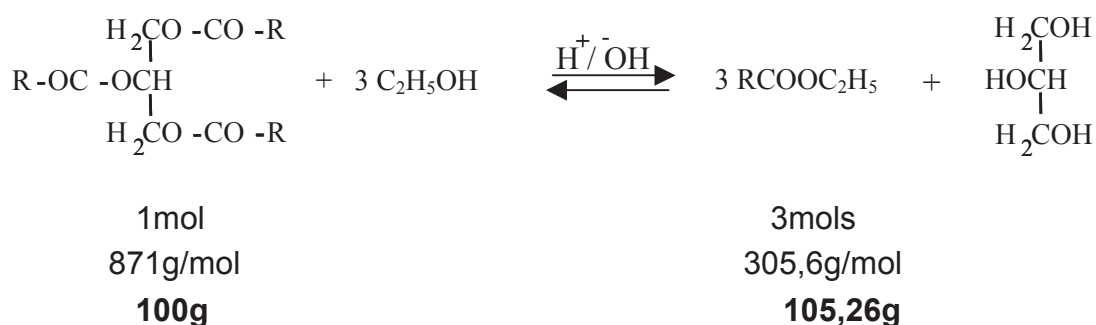
Por outro lado, o glicerol, inicialmente recuperado em sua forma bruta por processos de decantação, deve ser considerado um co-produto de alto valor agregado, pois existem importantes aplicações comerciais para seu uso nas

indústrias química, farmacêutica e de cosméticos (Ranese *et al.*, 1999; Zagonel e Ramos, 2001; Zhang *et al.*, 2003).

A reação de transesterificação pode ser descrita, de maneira geral, como uma reação reversível em que um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi. Esta transformação ocorre em três etapas seqüenciais: inicialmente, as moléculas de triglicerídeos são convertidas em diglicerídeos, depois em monoglicerídeos e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional. O álcool, que é considerado o agente de transesterificação, deve conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois metílico (metanol) e etílico (etanol) figuram entre os principais agentes de transesterificação e são os mais freqüentemente empregados no processo (Darnoko e Cherian, 2000; Barnwal e Sharma, 2004).

É interessante observar que, em decorrência da estequiometria da reação, um rendimento em éteres superior a 100% pode ser obtido quando o cálculo de rendimento é efetuado em relação à massa de óleo (Figura 5).

FIGURA 5 – ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS (ÓLEO DE SOJA) COM ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS (BIODIESEL)



A alcoólise de óleos vegetais ou de gordura animal pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, hidróxidos duplos lamelares e enzimas lipolíticas (lipases) (Schuchardt *et al.*, 1998; Ramos, 2003).

Em processos enzimáticos, são utilizadas as lipases (glicerol éster hidrolases, E.C.3.1.1.3), que são enzimas cuja função biológica é a de catalisar a hidrólise de gorduras e de óleos vegetais, com a subsequente liberação de ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. Estas enzimas também podem atuar como catalisadores de reações de acidólise, aminólise, alcoólise (transesterificação), esterificação e interesterificação. As lipases estão presentes em diversos organismos, incluindo animais evoluídos, plantas, fungos e bactérias, onde desempenham um papel chave na biodegradação de lipídios. Como biocatalisadores, apresentam algumas vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos, como a especificidade, a regiosseletividade e a enantioseletividade, que permitem a catálise de reações com um número reduzido de subprodutos necessitando de condições brandas de temperatura e pressão (Facioli *et al.*, 1998; Uosukainen *et al.*, 1998). Como desvantagens, as enzimas ainda apresentam importantes limitações tecnológicas, como o custo, a disponibilidade de mercado (ainda restrita a poucas empresas transnacionais) e a exigência de tempos de reação considerados proibitivos para um processo industrial. No entanto, recentes evoluções na área da tecnologia enzimática tendem a minimizar estes problemas, fazendo com que a tecnologia enzimática possa vir a ser considerada uma alternativa viável a transesterificação.

A utilização de catalisadores heterogêneos, como zeólitas, hidróxidos duplos laminares, porfirinas e resinas de troca iônica, permite uma redução significativa do número de etapas de purificação do biodiesel, facilita a reutilização do catalisador e conseqüentemente, reduz o custo do processo de produção (Choudary *et al.*, 2000; Fukuda *et al.*, 2001; Abreu *et al.*, 2004; Suppes *et al.*, 2004). Também facilitam significativamente a purificação da glicerina e a reutilização do álcool utilizado em amplo excesso na síntese. Portanto, não há dúvidas de que essas rotas tecnológicas apresentam vantagens sobre a catálise homogênea, mas a viabilidade econômica de cada uma delas ainda se encontra bastante incipiente.

Atualmente, a catálise homogênea tem sido a rota tecnológica preferida para a produção de biodiesel. Esta pode se processar em meio ácido ou alcalino.

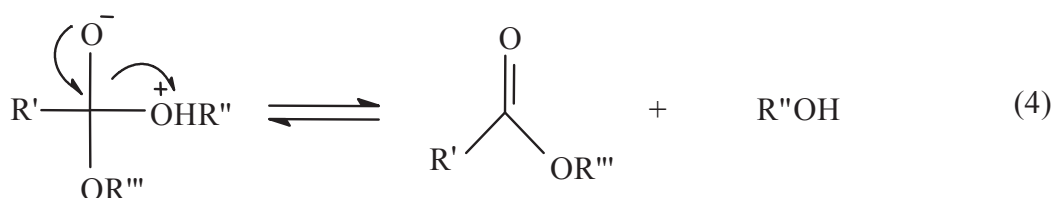
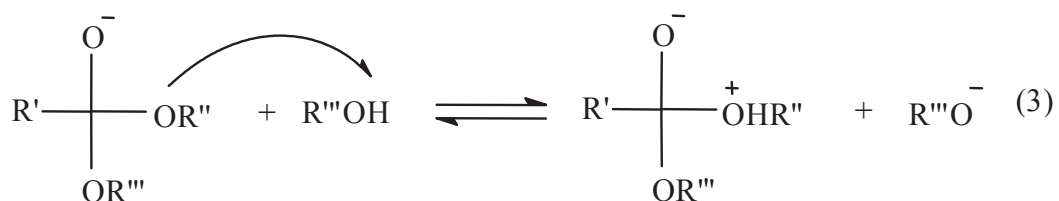
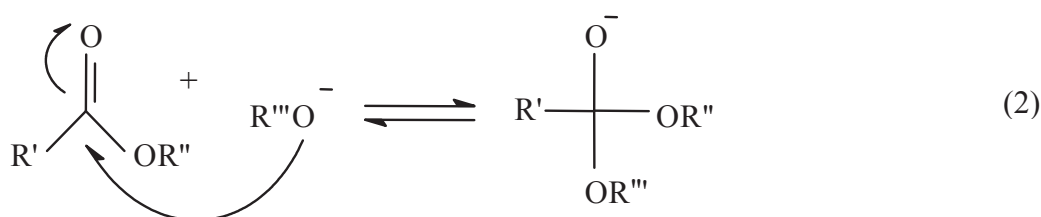
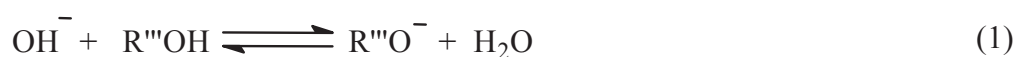
Ácidos de Brønsted-Lowry podem ser utilizados como catalisadores da alcoólise, preferencialmente, os ácidos sulfônico e sulfúrico. Estes catalisadores fornecem alto rendimento em ésteres monoalquílicos, mas a reação é lenta, normalmente requerendo temperaturas de 100°C e mais de 3 horas para atingir uma boa taxa de conversão. Outra desvantagem é a contaminação com catalisadores ácidos residuais que podem atacar as partes metálicas do motor, causando a corrosão e, por isso, devem ser eliminados completamente do produto final, implicando em muitas etapas de purificação (Canakci e Gerpen, 1999). Contudo, a catálise ácida é eficiente para óleos que possuam índices de acidez superiores a 1%, tais como os óleos utilizados em frituras. Estes óleos possuem grandes quantidades de ácidos livres que não podem ser transformados em biodiesel via catálise alcalina porque, estando livres, reagem rapidamente com o catalisador produzindo sabões que inibem a separação entre o éster e a glicerina nas etapas de lavagem com água.

Atualmente, catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante, no meio industrial, para a produção do biodiesel. Portanto, pode-se perfeitamente afirmar que esta rota tecnológica, devido a sua maior rapidez e simplicidade, ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais (Ma e Hanna, 1999; Zagonel e Ramos, 2001; Peterson *et al.*, 2002; Ramos *et al.*, 2003). As reações de transesterificação catalisadas por álcali são muito rápidas do que as conduzidas em meio ácido (Ma e Hanna, 1999; Vicente *et al.*, 2004). Além disto, o catalisador alcalino é menos corrosivo e exige menores razões molares entre o álcool e o óleo vegetal. Nesse sentido, muitas rotas tecnológicas têm sido demonstradas, através do uso de catalisadores como os carbonatos de sódio e potássio e alcóxidos, como metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio (Vicente *et al.*, 2004; Schuchardt *et al.*, 1998; Bondioli *et al.*, 1995). Entretanto, os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH) são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas sobre os respectivos alcóxidos. Embora, a conversão dos triglicerídeos em ésteres seja mais rápida com o emprego de NaOH (Vicente *et al.*, 2004), o uso de KOH como catalisador da transesterificação pode proporcionar benefícios ambientais, uma vez que o sal obtido a partir da neutralização das águas de lavagem apresenta grande utilidade na fertilização de áreas agricultáveis, como plantações das oleaginosas, que servirão como matéria-prima na produção de biodiesel.

Ainda que represente a rota tecnológica mais utilizada para a produção de biodiesel, o emprego de NaOH ou KOH exige que a matéria-prima apresente baixa acidez (menor do que 1mg de KOH/g de amostra) para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões. Uma desvantagem adicional dessa rota tecnológica é formação de água no meio reacional, decorrente da pré-

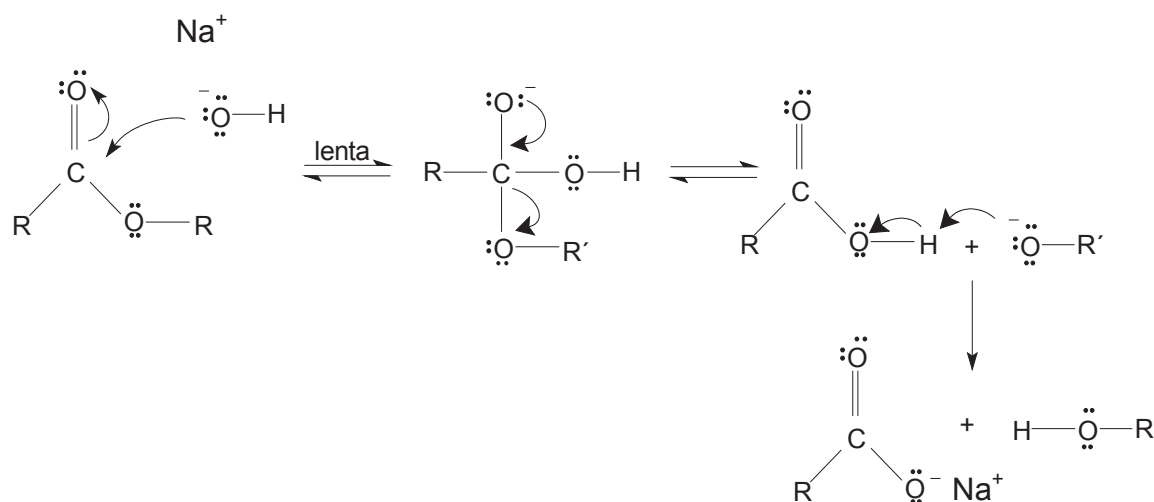
solubilização dos hidróxidos no álcool (e.g., etanol) para a produção alcóxido correspondente (e.g., etóxido de sódio), que atua como o verdadeiro catalisador da transesterificação (Figura 6). A presença de água favorece, inevitavelmente, a saponificação dos triglicerídeos paralelamente à sua conversão em ésteres, gerando dificuldades de purificação, formação de emulsões e perdas de rendimento (Figura 7).

FIGURA 6 – MECANISMO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS (ÓLEOS VEGETAIS) COM (M)ETANOL EM MEIO ALCALINO PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES MONOALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA LONGA (BIODIESEL)



R' = grupo alquila de cadeia longa, R''' = CH₃CH₂- ou CH₃- e R''OH = diglicerídeo

FIGURA 7 – MECANISMO DA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS



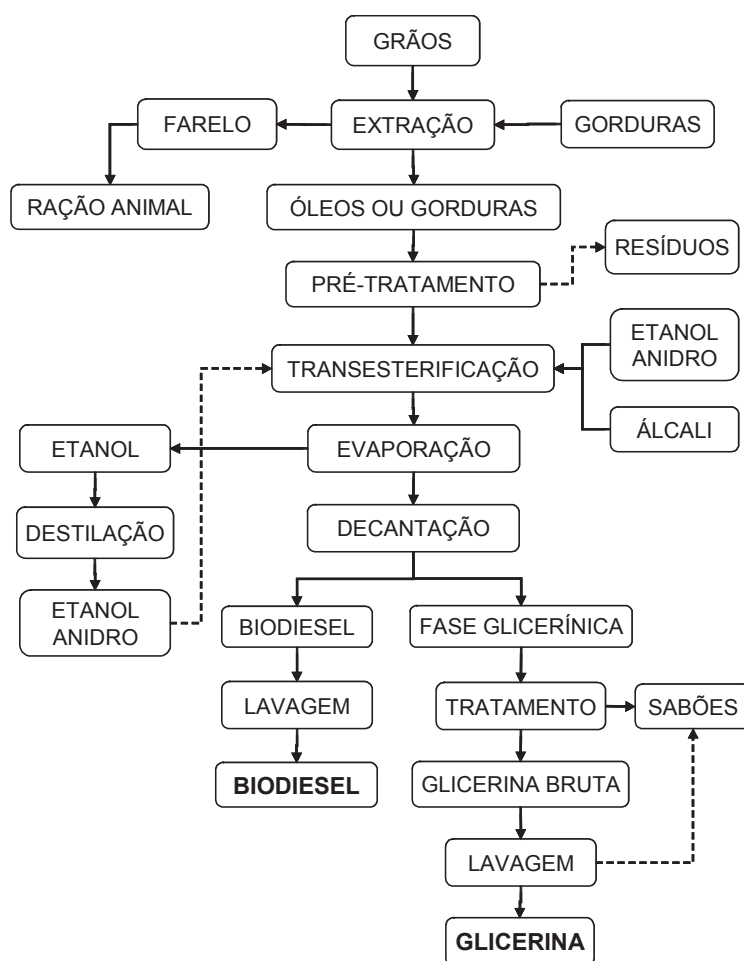
Segundo estudos realizados por Vicente *et al.* (2004) quando os hidróxidos de sódio ou de potássio foram empregados como catalisadores da transesterificação metílica do óleo de girassol, além da saponificação dos triglicerídeos, houve também uma perda de rendimento decorrente da solubilização dos ésteres metílicos na fase glicerínica. Isto ocorre devido à presença de sabão no meio reacional, que se dissolve na glicerina durante a separação de fases. Como resultado da menor massa molecular do hidróxido de sódio em comparação com a quantidade correspondente de hidróxido de potássio, uma maior concentração de sabão é gerada durante a transesterificação com NaOH. Conseqüentemente, a quantidade de ésteres metílicos dissolvidos na glicerina é maior na reação empregando 1%(m/m) NaOH, em comparação ao sistema usando 1%(m/m) KOH, ambos em relação à massa de óleo empregada no processo.

Livre destas restrições, a catálise empregando os alcóxidos de metais alcalinos fornece rendimentos elevados em pouco tempo, mesmo se aplicados em baixas frações molares (0,5 mol%). No entanto, são comercialmente mais caros que

os hidróxidos correspondentes. Por outro lado, a alcoólise conduzida com carbonatos de sódio e potássio como catalisadores, em frações de 2 a 3 mol%, também podem proporcionar bons rendimentos em ésteres metílicos segundo Schuchardt *et al.* (1998).

Um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel, utilizando a transesterificação etílica em meio alcalino como modelo, encontra-se apresentado na Figura 8.

FIGURA 8 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL, UTILIZANDO A TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM MEIO ALCALINO COMO MODELO



O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e ligada, sabões ou água. No caso específico da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar acroleína, um poluente atmosférico de alta reatividade cujas reações de condensação acarretam aumento na ocorrência de depósitos de carbono no motor (Mittelbach *et al.*, 1985). Sabões e ácidos graxos livres também causam a deterioração de certos componentes do motor e a umidade pode interferir na acidez dos ésteres por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Portanto, é extremamente necessário o emprego de etapas eficientes de lavagem do produto para garantir a remoção total de contaminantes como sabões e glicerol livre ou ligado, já que um alto padrão de qualidade é exigido pelos órgãos reguladores (e.g., Agência Nacional do Petróleo, ANP) para o seu uso no setor automotivo.

Para todos os efeitos, a transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino corresponde a uma reação reversível cuja cinética é regida pelo princípio enunciado em 1888 pelo químico francês Henry-Louis Le Chatelier (1850-1936). Portanto, o rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, através do emprego de um excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool) e, também da otimização de outros fatores como a temperatura de reação, a concentração efetiva do catalisador e a agitação do meio reacional (Ma e Hanna, 1999; Ramos *et al.*, 2003). Porém, conversões totais serão literalmente impraticáveis em uma única etapa reacional, pois, além de reversível, tem-se a ocorrência de reações paralelas como a saponificação. Para limitar a presença de triacilgliceróis não reagidos além dos limites tolerados pelo motor, muitos processos recorrem à condução da reação em duas etapas sequenciais, que garantam taxas de conversão superiores a 98%. Por outro lado, a eliminação de

sabões, catalisador residual e glicerol livre somente é possível através de etapas eficientes de lavagem e/ou adsorção.

De acordo com a literatura, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95%, a reação de obtenção de ésteres metílicos exige uma razão molar álcool:óleo de 6:1 e uma quantidade de catalisador alcalino equivalente a 0,5-1,0% em relação à massa de óleo (Freedman *et al.*, 1984, 1986). No entanto, duas observações limitam a simples aplicação de uma recomendação como esta à realidade nacional: (a) primeiramente, cada matéria-prima disponível em nosso território requererá um estudo de otimização específico, capaz de identificar as condições que determinem a maior viabilidade técnica; e (b) as condições utilizadas para a reação de metanólise não podem ser transferidas para situações em que outros álcoois, como o etanol, sirvam de modelo. Com efeito, a transesterificação com metanol é tecnicamente mais viável do que a com etanol comercial porque a água existente no etanol (4-6%) diminui o rendimento da reação. O uso de etanol anidro efetivamente minimiza esse inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio reacional que, no caso da síntese do éster metílico, é indiscutivelmente mais fácil (Freedman *et al.*, 1984, 1986; Schuchardt *et al.*, 1998; Ramos, 1999). No entanto, basta um ajuste nas condições de etanólise para que a separação de fases seja induzida, sendo que a eficiência do processo de decantação (da fração glicerínica) pode ser acelerada pelo uso de centrífugas contínuas, auxiliadas ou não pela adição de co-solventes, compostos tensoativos, glicerina ou etanol contendo KOH (Peterson *et al.*, 1996; Ramos, 2003). Outras opções mencionadas na literatura abrangem, além das lavagens aquosas a frio e a quente (Mittelbach, *et al.*, 1983), a destilação do etanol excedente no meio reacional.

1.6 – ESTABELECIMENTO DE PARÂMETROS TÉCNICOS DE VIABILIDADE PARA O BIODIESEL

1.6.1 – Estabilidade à oxidação

O tipo e o teor de ácidos graxos presentes no óleo vegetal (Tabela 2) têm um efeito marcante sobre a estabilidade do biodiesel. Por exemplo, a formação de depósitos por precipitação pode ocorrer em função de seu envelhecimento e/ou oxidação. Testes realizados pela Bosch (Dabague, 2003), em parceria com a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), AEA (Associação Brasileira de Engenharia Automotiva) e Sindipeças (Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores), constataram que a degradação oxidativa do biodiesel gera resinificação que, por aderência, constitui uma das principais causas da formação de depósitos nos equipamentos de injeção. Em decorrência desse fenômeno, foi também observada uma queda no desempenho, aumento da susceptibilidade à corrosão e diminuição da vida útil dos motores (Boldo e Ullmann, 2002).

A rancidez oxidativa está diretamente relacionada com a presença de ésteres monoalquílicos insaturados. Trata-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações desses ésteres, cuja reatividade aumenta com o aumento do número de insaturações na cadeia (Moretto e Fett, 1989). Assim, por ser relativamente insaturado, o biodiesel derivado do óleo de soja é relativamente susceptível à oxidação. Os ácidos linoleico e linolênico que, juntos, correspondem a mais de 62,3% da composição desse óleo, apresentam, respectivamente, duas e três duplas ligações que podem reagir facilmente com o oxigênio (Monyen e Gerpen, 2001).

Um dos meios mais comumente utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade de um determinado óleo à oxidação é a avaliação de seu número de iodo. O número de iodo revela o grau de insaturação de uma determinada amostra e esse valor constitui um dos parâmetros de identidade dos óleos vegetais. Sendo assim, diferentes tipos de biodiesel apresentam números de iodo semelhantes aos dos triglicerídeos de origem. No entanto, deve-se salientar que, quando o objetivo é avaliar a estabilidade à oxidação de um dado óleo, as informações obtidas através desse método não são adequadas, pois o número de iodo não discrimina os compostos que estão contribuindo para o valor encontrado. Desse modo, há óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidades à oxidação consideravelmente distintas. Para se inferir previsões acerca da estabilidade à oxidação de um dado óleo é, portanto, necessário que se conheça a sua composição percentual em ácidos graxos, o que só é possível através do emprego de métodos cromatográficos de análise.

1.6.2 – Avaliação das propriedades de fluxo

A viscosidade é uma das propriedades combustíveis que mais influencia a utilização do biodiesel em motores, pois controla o estágio inicial da combustão, ou seja, o processo de atomização do combustível nos bicos injetores, de cuja eficiência dependerá a potência máxima a ser desenvolvida pelo motor (Allen *et al.*, 1999).

Quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção. Obviamente, este problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém

componentes parafínicos que apresentam tipicamente o mesmo comportamento (César-Oliveira, 2002; Knothe *et al.*, 2002). Esta tendência à “solidificação” do combustível é medida através dos pontos de névoa e de fluidez (ou de entupimento), que devem ser tanto mais baixos quanto possível. O ponto de névoa corresponde à temperatura inicial de cristalização de componentes parafínicos do combustível e o ponto de fluidez é a temperatura em que este não mais escoar livremente (Dunn, 1999). Quando a temperatura ambiente diminui próxima ao ponto de névoa, ésteres saturados começam a formar pequenos cristais (partículas de 10µm) que crescem até se tornarem grandes o suficiente para causar a obstrução das linhas de combustível. Estas propriedades de estabilidade ao frio representam um obstáculo para a aceitação do biodiesel como combustível alternativo. Problemas operacionais com o petrodiesel geralmente se desenvolvem em temperaturas na faixa de -10 a -15°C, enquanto que os ésteres metílicos desenvolvem problemas similares à temperatura de 0°C, temperatura esta considerada significativamente alta para quaisquer aplicações práticas. Por outro lado, o ponto de névoa de ésteres etílicos é menor do que o de ésteres metílicos em aproximadamente 2°C (Dunn e Bagby, 1995; Lang *et al.*, 2001).

Estudos recentes têm reportado que misturas de petrodiesel com ésteres metílicos de óleo de soja (biodiesel) podem melhorar sensivelmente a sua estabilidade ao frio. Resultados mostram que misturas de 20% de biodiesel com diesel metropolitano (tipo D) geram diminuição do ponto de fluidez para -10°C. No entanto, este efeito não foi observado para adições de biodiesel superiores ao nível volumétrico de 20% em relação ao petrodiesel (Dunn e Bagby, 1995; Chiu *et al.*, 2004).

Abaixamentos no ponto de fluidez podem ser motivados pelo uso de aditivos (redutores de cristalização) que minimizam as restrições do biocombustível às variações de temperatura, evitando problemas de estocagem e de utilização em regiões mais frias (Stournas *et al.*, 1995). Tecnicamente, o diesel de petróleo, na temperatura de 10°C, não deve apresentar mais do que 1% de sólidos em suspensão para que o sistema de injeção do motor funcione apropriadamente.

Aditivos para melhorar as propriedades de fluxo do diesel de petróleo têm sido amplamente estudados. Aditivos poliméricos aplicados na indústria petroquímica representam uma classe de produtos conhecidos como dispersantes, melhoradores de fluxo, modificadores de cristais, redutores de ponto de fluidez e inibidores de deposição. Portanto, esses aditivos são regularmente utilizados para reduzir a viscosidade aparente, o limite de escoamento e o ponto de fluidez de combustíveis líquidos. A função principal dos aditivos é a de retardar ou modificar o processo de cristalização dos constituintes parafínicos de óleos combustíveis. Porém, sua ação não exerce efeito algum sobre o ponto de névoa porque a formação inicial dos cristais não é inibida pela sua presença (Kumar, 1989; El-Gamal, 1996; César-Oliveira, 2002; Chiu *et al.*, 2004).

Segundo Wang (1999), as moléculas de parafinas tendem a cristalizar primeiro como agulhas, que vão se associando e formando cristais maiores ou géis. Os aditivos poliméricos co-cristalizam com as moléculas de parafinas, inibindo, por impedimento estérico, a sua aglomeração e, conseqüentemente, a formação de estruturas organizadas de maiores dimensões, responsáveis pela redução do fluxo de óleos crus e de seus derivados.

Para que compostos poliméricos apresentem características que os creditem como aditivos redutores do ponto de fluidez, é necessário que estes contenham uma

fração da molécula semelhante às “parafinas” presentes nos óleos em questão, para que a co-cristalização ocorra eficientemente (César-Oliveira, 2002). O polímero também precisa conter um componente polar que limite o grau de co-cristalização, além de apresentar uma estrutura que, quando ligada ao cristal de parafina, interfira no crescimento do cristal. Além disso, outras características gerais do polímero devem ser consideradas, tais como (a) a quantidade de grupamentos alquílicos (ou alquíla) substituídos na estrutura, que devem conter comprimento de cadeia suficientemente longo; (b) o distanciamento e a massa molar média das cadeias hidrocarbônicas pendentes; (c) quando se tratar de um copolímero, a razão média entre os comonômeros; (d) a estabilidade do aditivo; e (e) a natureza amorfa ou cristalina do polímero. Os aditivos poliméricos mais estudados para este fim podem ser classificados em quatro categorias, quais sejam: copolímeros de acetato de vinila, copolímeros de acrilato de alquila, copolímeros de anidrido maleico e polissacarídeos (César-Oliveira, 2002; Knothe *et al.*, 1996).

O monômero de anidrido maleico (MAn) apresenta grande aplicação comercial na indústria química e a presença de uma ligação dupla reativa lhe confere propriedades que podem ser utilizadas em sistemas poliméricos, sendo muito utilizado como matéria-prima para a produção de adesivos, plásticos, produtos agrícolas, aditivos para lubrificantes e copolímeros (Son, 1993).

As duplas ligações conjugadas ($C=C$ e $C=O$) presentes no MAn são muito reativas e participam individualmente nas reações de polimerização. O MAn é susceptível às reações de abertura do anel e de adições à dupla ligação $C=C$, favorecendo seu emprego em polimerizações do tipo adição e condensação. Entretanto, o anidrido maleico apresenta baixa reatividade entre as suas unidades monoméricas para a formação de homopolímero. Isto está relacionado com

impedimentos estéricos e com efeitos de polaridade, sendo necessárias altas concentrações e uma completa conversão dos iniciadores para que a homopolimerização ocorra (Ke-Jian, 1999).

O anidrido maleico é um monômero que apresenta como característica peculiar a tendência a formar copolímeros 1:1 com muitos comonômeros. As condições ideais de copolimerização do MAn exigem que os valores das razões de reatividade sejam semelhantes, e para copolímeros alternados, o ideal é que sejam semelhantes e próximas de zero. Copolímeros de estireno-anidrido maleico seguem esta idealidade, na qual as razões de reatividade são nulas para o estireno de 0,02 para o MAn a 60°C, sugerindo a formação de um copolímero alternado. No entanto, essa copolimerização é fortemente afetada pela razão de alimentação. Se a proporção molar estireno/anidrido maleico for maior do que a unidade, a formação de blocos de poliestireno na cadeia do copolímero alternado é favorecida. Além disso, a polimerização do par estireno-anidrido maleico é exotérmica, sendo necessário o controle das condições experimentais com a utilização de temperatura e solventes adequados e também uma escolha cautelosa do iniciador.

Copolímeros de estireno e anidrido maleico são quebradiços e insolúveis em muitos solventes, e possuem limitada compatibilidade com outras resinas. São hidrolisados com água, solúveis em soluções alcalinas e reagem com álcoois para formar ésteres.

Ésteres derivados de copolímeros de anidrido maleico, ou seja, polímeros vinílicos que apresentam teores variados de grupos pendentes do tipo éster carboxílico derivado de álcool graxo, são os mais estudados para aplicações na indústria petroquímica, uma vez que a estrutura do copolímero Man possibilita a introdução de duas cadeias hidrocarbônicas como ramificações do esqueleto

polimérico, permitindo, assim, a síntese de eficientes redutores de ponto de fluidez de óleos crus e seus derivados (Ke-Jian, 1999).

O desenvolvimento de metodologias de redução do ponto de fluidez do biodiesel a partir de sua aditivação com copolímeros oferece maiores dificuldades em comparação ao petrodiesel. A carência de maior diversidade química (maior homogeneidade) no biodiesel estreita a diferença de temperatura entre o ponto de névoa e o ponto de fluidez e, por outro lado, causa uma aproximação entre o ponto de névoa e a menor temperatura em que o biodiesel pode ser filtrado eficientemente (Chiu *et al.*, 2004; Lal, 1994).

1. 7 – ASPECTOS TÉCNICOS DA ESPECIFICAÇÃO NACIONAL DO BIODIESEL

Independentemente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. No Brasil, estes parâmetros de qualidade foram inicialmente pré-fixados pela Portaria ANP 255, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM) (Ramos *et al.*, 2003). Tais características e/ou propriedades, determinantes dos padrões de identidade e de qualidade do biodiesel, incluem ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, viscosidade, cinzas, teor de enxofre, corrosividade ao cobre, número de cetano, ponto de névoa, resíduo de carbono, índice de acidez, curva de destilação (ou a temperatura necessária para a recuperação de 90% do destilado), estabilidade à oxidação, teor de glicerina livre e total, cor e aspecto (vide Tabela 1) (Agência Nacional do Petróleo, 2003). Dentre esses parâmetros, alguns têm merecido críticas da comunidade científica por não

apresentarem aplicação direta ao biodiesel, como o índice de corrosividade ao cobre e a curva de destilação. Por essa razão, a especificação definida pela portaria é ainda provisória e poderá ser modificada em função de novas argumentações e dados experimentais gerados pela comunidade científica.

Um aspecto extremamente importante da Portaria nº 255 da ANP está relacionado às limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante esclarecer que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo. Por outro lado, se a concepção do programa nacional é a de facultar o uso de misturas dos tipos de B2 a B20, restringindo o uso de B100 apenas a situações especiais (como na geração de energia elétrica em grupo-geradores), talvez fosse adequada (e possível) a flexibilização das especificações com vistas a uma maior inserção das diferentes oleaginosas que compõem o conjunto de alternativas regionais de nosso território. Essa flexibilização estaria, portanto, restrita somente ao uso do biodiesel em misturas, valendo-se do fator de diluição que a razão volumétrica definida pela mistura proporciona (Ramos, 2003).

A relação direta da Portaria 255 da ANP com pelo menos duas especificações estrangeiras tem trazido algumas dificuldades para o processo de definição de um padrão de qualidade brasileiro, adequado à nossa realidade. Uma dessas dificuldades está relacionada aos métodos preconizados como oficiais na Portaria ANP 255, uma vez que a norma alemã (DIN) é específica para ésteres metílicos do óleo de colza. Em suma, muitos dos métodos desenvolvidos para certificar o biodiesel metílico de óleo de colza não são adequados para analisar outros tipos de biodiesel, particularmente os de natureza etílica. Por exemplo, há evidências de que

os métodos de análise por cromatografia de fase gasosa, propostos para determinar o teor de álcool, ésteres totais e de glicerol livre e ligado, não são tecnicamente adequados para analisar amostras derivadas de processos alternativos, pois, sob as condições hoje estabelecidas nas normas (e.g., programação de temperatura e métodos de análise quantitativa), não há previsão para o uso de padrões de referência apropriados (e.g., etanol e ésteres etílicos de ácidos graxos) e, dependendo da matéria-prima de origem, poderá haver sobreposição de picos ou bandas de eluição, causando interferências na avaliação quantitativa de mono-, di- e triacilgliceróis.

O atendimento às especificações oficiais é condição indispensável para que ésteres etílicos ou metílicos sejam classificados como biodiesel. No entanto, a Portaria ANP 255 restringe os testes em frota cativa a misturas contendo no máximo 20% de biodiesel no diesel de petróleo (B20). Por outro lado, a norma DIN especifica o biodiesel para uso direto em motores, enquanto que a ASTM também restringe o uso às misturas B20. Por conseguinte, o uso de parâmetros DIN para B100 (biodiesel puro) em norma restrita ao B20 parece uma decisão um tanto quanto conservadora. Esta observação é corroborada pelo fato de que misturas até o limite de B20 não excedem aos limites críticos de viscosidade cinemática, de ponto de névoa e de densidade específica já estabelecidos na Portaria ANP 310, cujo conteúdo estabelece as especificações para comercialização de diesel automotivo em todo o território nacional. Obviamente, tal hipótese precisa ser estudada em todas as suas implicações para garantir que a credibilidade do programa não sofra o impacto negativo de experiências mal sucedidas, como possíveis falhas no funcionamento do motor e o subsequente aumento nos custos de manutenção.

De um modo geral, a Portaria ANP 255 também não prevê as diferenças em propriedades físicas e químicas que os ésteres etílicos apresentam em relação aos metílicos. Pequenas, porém, importantes variações são esperadas em vários parâmetros, como a viscosidade, o número de cetano, a estabilidade à oxidação e as propriedades de fluxo, como o ponto de névoa e de fluidez. Observações como estas sugerem que a validação de amostras de ésteres etílicos dificilmente será possível sob as atuais especificações internacionais, o que poderá trazer alguma dificuldade para a exportação do biodiesel nacional, particularmente para o mercado europeu.

Um esforço para conciliar os parâmetros da Portaria ANP 255 aos anseios dos produtores e da comunidade científica brasileira foi recentemente materializado através da abertura de uma nova consulta pública sobre as possíveis alterações nos pontos considerados mais polêmicos. Embora este processo ainda esteja em desenvolvimento, é interessante listar as principais alterações propostas pela ANP em sua mais nova versão, a ANP nº17 de 01 de setembro de 2004, e avaliar se o direcionamento tomado pelo órgão regulador realmente condiz com os pretendidos pela sociedade brasileira. São elas: (a) o teor máximo de água e sedimentos foi aumentado de 0,02 para 0,05% (m/m); (b) a viscosidade cinemática foi redefinida como parâmetro a ser simplesmente anotado como referência; (c) o teor máximo permitido de enxofre foi aumentado de 0,001 para 0,05% (m/m); (d) o ponto de névoa foi redefinido como ponto de entupimento de filtro a frio; (e) o resíduo máximo de carbono aos 10% finais da destilação foi aumentado para 0,1% (m/m); (f) o corte na curva de destilação a 360°C foi reduzido de 95 para 90%; e (g) o teor de fósforo e o número de iodo foram retirados da proposta preliminar de especificação. Como pode ser visto, enquanto alguns dos ajustes realizados na especificação parecem apropriados, outros denotam um retrocesso na busca por um produto de qualidade

sócio-ambiental. Os métodos propostos para medir vários dos parâmetros listados continuam equivocados e, ao menos aparentemente, alguns limites continuam a ser propostos sem uma justificativa ou fundamentação teórica formal, baseada em dados experimentais concretos que as justifiquem.

2 – OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino, através do desenvolvimento de estratégias de purificação que garantam a qualidade exigida pelas portarias oficiais de especificação para aplicação de ésteres etílicos no setor automotivo.

As etapas necessárias para o desenvolvimento deste projeto estão descritas a seguir:

1. Otimização da transesterificação etílica em meio alcalino do óleo de soja, utilizando planejamentos experimentais que considerem variações em três variáveis de processo: razão molar etanol:óleo (RM), concentração de hidróxidos minerais (NaOH ou KOH) em relação à massa de óleo e à temperatura de reação;
2. Purificação dos ésteres etílicos produzidos mediante a otimização da separação entre as fases que contêm os ésteres e o glicerol;
3. Avaliação do desempenho do copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA) modificado contendo variados teores de carboxilas esterificadas, como redutor dos pontos de fluidez do biodiesel puro ou em mistura com diesel de petróleo.
4. Emprego de métodos de análise instrumental, tais como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) para a caracterização do biodiesel produzido por transesterificação etílica do óleo de soja;

5. Especificação dos ésteres etílicos que apresentarem os melhores rendimentos, de acordo com os parâmetros técnicos estabelecidos pelas portarias oficiais de especificação.

3– MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS

O óleo de soja refinado não desodorizado foi cedido pela Cooperativa Agroindustrial Mourãoense (COAMO, Campo Mourão, PR). O etanol anidro foi cedido pela Associação de Produtores de Açúcar e Alcool do Estado do Paraná (ALCOPAR, Maringá, PR). O Magnesol[®], que é um adsorvente sintético composto de silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro, foi obtido junto ao The Dallas Group of America, Inc. (Dallas EUA). O óleo diesel tipo B foi cedido pela REPAR. Todos os outros reagentes foram adquiridos em grau analítico (P.A.) e usados como recebidos. Os padrões analíticos de ésteres etílicos dos ácidos linolênico, linoléico, oléico, palmítico e esteárico, bem como os padrões de trioleína, dioleína e monooleína (Sigma, St. Louis, MO) foram gentilmente cedidos pelo Dr. Michael Hass do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA).

3.2 – CONDIÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA REFINADO

3.2.1 – Transesterificação etílica em uma etapa reacional

Os ésteres etílicos foram produzidos por transesterificação alcalina do óleo de soja refinado com etanol anidro, em excesso estequiométrico, empregando os hidróxidos de sódio (NaOH) e de potássio (KOH). O teor de água presente no etanol

foi determinado através do método de Karl-Fischer e a acidez do óleo de soja foi realizada pelo método AOCS Ca 5a-40.

Para que respostas mais conclusivas pudessem ser obtidas sobre o comportamento da transesterificação etílica do óleo de soja refinado, foram desenvolvidos planejamentos fatoriais 2^3 sob as seguintes condições experimentais: razão molar etanol:óleo (RM) de 6:1 e 12:1, catálise alcalina com concentrações de 0,3 e 1,0% (m/m, em relação à massa de óleo) tanto para o NaOH quanto KOH e temperaturas de 30 e 70°C. O tempo estipulado para todas as reações correspondeu a 1 hora. Foram realizados experimentos denominados de pontos centrais sob condições intermediárias àquelas descritas acima, a saber: RM de 9:1, concentração de álcali de 0,65% em relação à massa de óleo e temperatura de 50°C (Tabela 4). Com base nos resultados obtidos a partir das triplicatas do ponto central, foi possível calcular o desvio padrão (DP) do planejamento.

TABELA 4 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3

<i>Experimento</i>	<i>RM</i>	<i>NaOH/KOH (%)</i>	<i>T (°C)</i>
1	6:1	0,3	30
2	12:1	0,3	30
3	6:1	1,0	30
4	12:1	1,0	30
5	6:1	0,3	70
6	12:1	0,3	70
7	6:1	1,0	70
8	12:1	1,0	70
PC*	9:1	0,65	50

PC* = ponto central, realizado em triplicata

3.2.2 – Purificação dos ésteres etílicos obtidos pelo processo em uma etapa reacional

O processo de purificação dos ésteres etílicos compreendeu a otimização da separação de fases entre os ésteres (fase superior) e o glicerol (fase inferior). O glicerol foi removido do meio de reação por simples drenagem da fase inferior (decantação), após a destilação do etanol sob pressão reduzida.

A seguir, os ésteres foram submetidos ao processo de lavagem com água para remoção de impurezas e álcali residual. A metodologia de lavagem consistiu na adição de água sobre os ésteres, os quais foram mantidos em uma coluna vertical de 30cm. O volume de água utilizado na lavagem correspondeu a 30% do volume total de éster, ambos mantidos na temperatura de 80°C. A eficiência das lavagens foi avaliada pela dosagem do teor de sabões (método AOCS Cc 17-79) nos ésteres. O produto foi então tratado com Magnesol[®] para remover parte das impurezas e eliminar a umidade adquirida na etapa de lavagem. A metodologia envolveu a adição de 2% de Magnesol[®] em relação à massa de éster, seguida de agitação lenta na temperatura de 65°C por 20 minutos. Finalmente, os ésteres foram filtrados para a remoção total do Magnesol[®], para posterior análise por métodos cromatográficos e espectrométricos.

3.2.3 – Transesterificação etílica em duas etapas reacionais

Reações de transesterificação em duas etapas sequenciais foram também realizadas para assegurar melhor qualidade ao produto. As condições selecionadas para a primeira etapa de reação corresponderam a: RM (etanol:óleo) de 12:1, 0,3%

(m/m) de [NaOH], 1,0% (m/m) de [KOH] a 30°C. Ao final da primeira etapa, o etanol foi retirado do meio e a fração superior foi tratada com 2% de Magnesol[®] (m/m) para então prosseguir para a segunda etapa reacional sem a lavagem do éster com água quente. A segunda etapa de reação foi realizada sob duas estratégias: (a) mantendo-se as mesmas condições utilizadas na primeira etapa e (b) reduzindo-se o excesso de etanol e a concentração dos catalisadores pela metade. Porém, após a segunda etapa, a lavagem aquosa do éster não foi omitida para garantir uma melhor qualidade ao produto.

3.4 – CÁLCULO DO RENDIMENTO DA REAÇÃO

O rendimento R_1 foi definido como o valor que expressa a massa da fração superior (M_{FS}) em relação à massa de óleo empregada (M_O). M_{FS} foi determinada a partir do volume e da densidade da fração superior ($M_{FS} = d_{FS} \cdot V_{FS}$) logo após a separação de fases do meio reacional, cuja indução foi realizada através da evaporação sob pressão reduzida do volume excedente de etanol. R_2 , que corresponde ao rendimento mássico dessa mesma fração superior após o processo de lavagem exaustiva com água, também foi expresso em relação à massa de óleo (M_O) para facilitar a comparação direta com os valores de R_1 . Nesse caso, M_{FSL} (massa da fração superior após lavagem) foi determinada da mesma forma que M_{FS} . Finalmente, o rendimento real em ésteres (Y_E) representa a razão entre o rendimento experimental ($M_{FSL} \cdot T_E$) e o rendimento teórico ($M_O \cdot FC$), que foi determinado de acordo com a estequiometria da reação. Portanto, para o cálculo de Y_E , M_{FSL} foi corrigido pelo teor em ésteres etílicos (T_E) que apresentou por análise cromatográfica, enquanto que M_O foi ajustado pelo fator de conversão

estequiométrico (FC) para representar o rendimento máximo de recuperação dos ésteres a partir da massa de óleo utilizada na reação. É importante ressaltar que, para o cálculo de FC, as massas molares dos triacilgliceróis e ésteres formados na reação corresponderam a uma média ponderada baseada na composição química do óleo de soja (Ma e Hanna, 1999). Portanto, o cálculo de Y_E dependeu da análise por cromatografia de fase líquida, cujo procedimento encontra-se descrito na sessão 3.7. As equações usadas para os cálculos dos rendimentos estão apresentadas na Figura 9.

FIGURA 9 – EQUAÇÕES USADAS PARA O CÁLCULO DO RENDIMENTO DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

$$R_1 = \frac{M_{FS}}{M_O} \cdot 100 \quad R_2 = \frac{M_{FSL}}{M_O} \cdot 100 \quad Y_E = \frac{M_{FSL} \cdot T_E}{M_O \cdot FC} \cdot 100$$

3.5 – AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE AO FRIO DO BIODIESEL

3.5.1 – Síntese do copolímero estireno anidrido maleico (SMA)

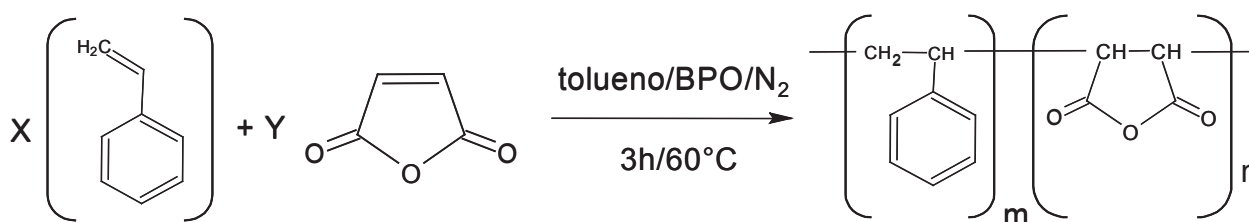
A síntese dos aditivos poliméricos foi baseada na metodologia previamente descrita por Bidart (1998) e Patel (1998). Algumas modificações foram introduzidas para que o produto pudesse ser obtido com a maior quantidade possível de unidades de anidrido maleico no esqueleto polimérico.

O copolímero foi sintetizado a partir da reação entre o estireno e o anidrido maleico em razão de alimentação de 1:1, na presença de peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador de polimerização e de tolueno como solvente. A reação se

processou durante três horas, sob refluxo, atmosfera de nitrogênio e agitação magnética (Figura 10).

Ao final da reação, o produto foi purificado por três lavagens com metanol, sob agitação magnética, seguida de filtração. O SMA foi seco em estufa a 70°C até peso constante.

FIGURA 10 – REAÇÃO DE SÍNTESE DO COPOLÍMERO DE ESTIRENO E ANIDRIDO MALEICO (SMA)

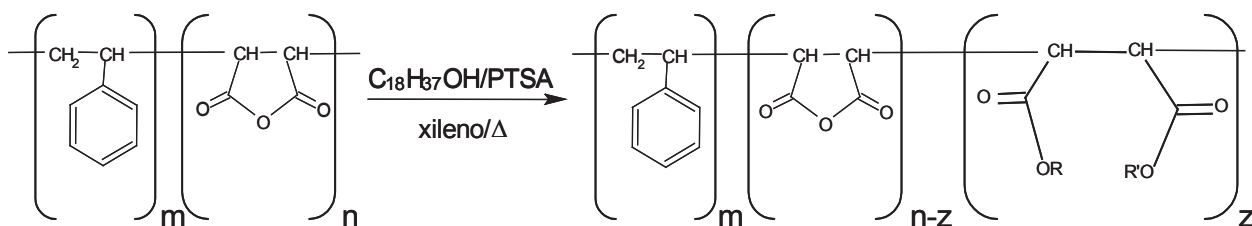


3.5.2 – Modificação química do copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA)

A esterificação do SMA foi realizada com álcool estearílico, na proporção molar de 1:2 entre o anidrido maleico e o álcool estearílico, utilizando ácido p-toluenossulfônico como catalisador e xileno como solvente de reação (Figura 11). A reação também foi conduzida sob refluxo, agitação magnética e atmosfera de nitrogênio. Ao final da reação, o sólido obtido foi precipitado com metanol na proporção de 1:10 (v/v) sob agitação magnética, seguida de filtração e secagem em estufa a 70°C por 48 horas.

Para a determinação do grau de esterificação do SMA modificado, foi utilizado o método da volumetria de neutralização, que determinou o índice de acidez residual de acordo com método ASTM D 1639-90.

FIGURA 11 – REAÇÃO DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO COPOLÍMERO DE ESTIRENO E ANIDRIDO MALEICO (SMA ESTERIFICADO)



3.5.3 – Determinação do ponto de fluidez

Aditivos poliméricos foram empregados neste estudo como inibidores de cristalização de ésteres saturados e de compostos parafínicos presentes no diesel tipo B, no biodiesel etílico puro (B100) e em misturas binárias contendo 5% de biodiesel no diesel tipo B (mistura B5).

Os aditivos empregados, SMA47S e SMA72S, corresponderam aos copolímeros de estireno e anidrido maleico, quimicamente modificados por reação com álcool graxo, que apresentaram, respectivamente, 47 e 72mol% de seus grupamentos carboxílicos esterificados.

A determinação do ponto de fluidez do diesel tipo B e dos ésteres etílicos produzidos, quer puros ou na forma de mistura B5 (5% de biodiesel em diesel B), foi realizada através do método ASTM D 97-93, amplamente usado para tais determinações em óleos crus e derivados do petróleo.

Para tais determinações, duas metodologias foram empregadas. A primeira estratégia empregou a adição dos aditivos SMA modificados (SMA47S e SMA72S) no produto final e a outra propôs a adição dos polímeros no óleo de soja refinado antes do início da reação de transesterificação.

Os aditivos SMA47S e SMA72S foram adicionados em concentrações que variaram na faixa de 25 a 400ppm, em relação à massa de óleo.

3.6 – MÉTODOS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL

3.6.1 – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para a determinação da qualidade dos ésteres etílicos produzidos, foram realizadas análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Shimadzu modelo LC10AD, provido de sistema de aquecimento de colunas CTO10A, amostrador automático SIL10A e sistema de controle e aquisição de dados CBM10A (Shimadzu, Kyoto, Japão). Os componentes das amostras foram detectados por refratometria diferencial, com detector Shimadzu RID10A, e os dados cromatográficos obtidos foram tratados por software CLASS LC10 da Shimadzu, que também auxiliou no controle do processo de análise. As injeções foram realizadas por amostragem automática e o volume de injeção correspondeu a 20 microlitros.

Alíquotas de 2mL, retiradas dos meios de reação nos tempos de 1, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, foram imediatamente neutralizadas com 4mL de uma solução aquosa de cloreto de amônio NH_4Cl (5%, m/v) e centrifugadas. A fração orgânica foi tratada com sulfato de sódio anidro e encaminhada para os procedimentos de análise cromatográfica descritos abaixo (Zagonel, 2000).

3.6.1.1 – Cromatografia de Fase Reversa Quimicamente Ligada (C-18)

O método da cromatografia líquida de fase reversa quimicamente ligada (C-18) foi realizado em coluna Waters Spherisorb (4,6 x 250mm, 5 μ m), mantida a 35°C e eluída com acetonitrila:acetona, 9:1 (v/v) em eluição isocrática a 0,9 mL/min. As respectivas curvas de calibração para análise quantitativa, por padronização externa, foram baseadas em soluções-padrão de ésteres etílicos dos ácidos linolênico, linoléico, oléico, palmítico e esteárico.

3.6.1.2 – Cromatografia de Permeação em Gel (CPG)

No método cromatográfico de CPG, foram utilizadas duas colunas Progel - TSK (1000 e 2000 HXL, 30cm x 7,8mm) em série, com coluna de guarda apropriada, mantidas a 45°C e eluídas com tetrahydrofurano (THF) a uma vazão de 0,8mL/min. A análise quantitativa por padronização externa foi efetuada com base em soluções-padrão de trioleína (triacilglicerol), dioleína (diacilglicerol), monooleína (monoacilglicerol) e éster etílico do ácido oléico (oleato de etila).

3.6.2 – Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN -¹H)

No que diz respeito ao monitoramento da qualidade dos ésteres etílicos, além da técnica analítica mencionada acima, utilizou-se a espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN -¹H) com o objetivo de monitorar variações no sinal dos hidrogênios glicerídicos (α -CH₂) (Knothe, 2000). As análises de RMN -¹H foram realizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃) em espectrômetro Bruker de

200MHz, disponível no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. O número relativo de hidrogênios foi calculado em cada grupo através da integração dos hidrogênios metilênicos no intervalo de 4,05 a 4,40ppm (Gelbard *et al.*, 1995).

3.7 – ESPECIFICAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS

A especificação dos ésteres etílicos produzidos sob as melhores condições experimentais e que, portanto, os que apresentaram os melhores rendimentos de reação, foram analisados de acordo com os parâmetros técnicos estabelecidos pela Portaria ANP 17 de 01 de setembro de 2004 que atualmente determina os padrões de qualidade nacional para o produto. Os métodos empregados para avaliar a especificação do produto encontram-se descritos na Tabela 5.

TABELA 5 – PROPRIEDADES E MÉTODOS NECESSÁRIOS PARA A ESPECIFICAÇÃO DOS PRODUTOS

<i>Propriedades</i>	<i>Métodos</i>
Ponto de fulgor (°C)	NBR14598; ISO/CD3679
Água e sedimentos (%)	D2709
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	NBR10441; D445; EN/ISO3104
Enxofre (% m/m)	D5453; EN/ISO14596
Ponto de entupimento a frio (°C)	NBR14747; D6371
Resíduo de carbono (% m/m)	D4530; EN/ISO10370
Índice de acidez (mg KOH/g)	NBR14448; D664; prEN14104
Glicerina livre (% m/m)	D6854; prEN14105-6
Glicerina total (% m/m)	D6854; prEN14105
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	NBR7148/14065; D1298/4052
Álcool (% m/m)	prEN14110
Monoglicerídeos (% m/m)	D6584; prEN14105
Diglicerídeos (% m/m)	D6584; prEN14105
Triglicerídeos (% m/m)	D6584; prEN14105
Aspecto	----
Estabilidade oxidativa à 110°C (h)	prEN14112

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 –TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM UMA ETAPA REACIONAL

Os ésteres etílicos foram produzidos por transesterificação alcalina do óleo de soja refinado (acidez de 0,12mg KOH/g de óleo) com etanol anidro (0,66% de água) em excesso estequiométrico, empregando os hidróxidos de sódio e de potássio.

A opção pelo emprego do óleo de soja refinado foi feita para eliminar o efeito causado pelos componentes não glicerídicos, presentes nos óleos vegetais não refinados, sobre o rendimento da reação de transesterificação. Esse comportamento foi recentemente demonstrado por Zagonel (2000) na etanólise de óleo de soja degomado, cujo alto teor residual em fosfatídeos (ou fosfolipídeos) dificultou o processo de separação de fases e a subsequente purificação dos ésteres.

As matrizes do planejamento experimental desenvolvido para estes estudos, bem como os rendimentos obtidos para cada experimento, encontram-se listados nas Tabelas 6 e 7.

Os planejamentos fatoriais 2^3 empregaram razões molares etanol:óleo (RM) de 6:1 e de 12:1, temperaturas de 30 e de 70°C e concentrações de 0,3 e de 1,0% (m/m) de NaOH e KOH, sempre em relação à massa de óleo empregada na reação. A escolha destas condições foi baseada em estudos realizados em nossos laboratórios e teve como objetivo alcançar os melhores rendimentos e as menores dificuldades nas etapas de purificação dos ésteres (Zagonel, 2000; Zagonel *et al.*, 2003).

A primeira resposta coletada para indicar o sucesso da transesterificação foi o cálculo do rendimento mássico da fração superior (R_1). Para isso, foi necessário estudar a separação de fases entre os ésteres etílicos e o glicerol. Embora alguns

experimentos não tenham apresentado separação de fases (nsf), conforme demonstrado nas Tabelas 6 e 7, isto não significa que os rendimentos de tais reações foram nulos, mas sim que estes não puderam ser calculados e expressos em termos de R_1 e R_2 .

TABELA 6 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO E RENDIMENTO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS COM NaOH

Exp.	RM	NaOH (%)	T °C	Rendimento (%)		Sabão (ppm)	T_E	Y_E (%)
				R_1	R_2			
1	6:1	0,3	30	nsf	---	---	---	---
2	12:1	0,3	30	101,7	98,7	2820	0,981	96,8
3	6:1	1,0	30	94,9	86,9	7930	0,978	85,0
4	12:1	1,0	30	101,5	93,3	8220	0,979	91,3
5	6:1	0,3	70	nsf	---	---	---	---
6	12:1	0,3	70	101,5	99,1	2400	0,982	97,2
7	6:1	1,0	70	95,8	88,0	7800	0,978	86,1
8	12:1	1,0	70	100,0	92,4	7645	0,979	90,4
PC1	9:1	0,65	50	102,5	97,3	5189	0,979	95,2
PC2	9:1	0,65	50	102,9	97,7	5179	0,979	95,6
PC3	9:1	0,65	50	103,1	97,9	5213	0,979	95,8

RM = razão molar etanol:óleo; PC =ponto central; R_1 = rendimento mássico da fração superior antes da lavagem; R_2 = rendimento mássico da fração superior após a lavagem; nsf = não separou fases; Y_E = rendimento real em ésteres; T_E = teor em ésteres etílicos.

Os valores de R_2 apresentados nas Tabelas 6 e 7 são relacionados aos rendimentos mássicos das frações superiores após a lavagem com água. Como os rendimentos mássicos R_1 e R_2 foram calculados em relação à massa de óleo, valores superiores a 100% puderam ser obtidos, já que, de acordo com a estequiometria da reação, 100g de óleo vegetal (triglicerídeos) apresentam um rendimento teórico de 105,2g em ésteres etílicos (Figura 5). Alternativamente, a presença de glicerol livre, etanol, acilgliceróis não reagidos e sabões pode ter

contribuído para a observação de rendimentos superiores a 100%, particularmente no cálculo de R_1 .

TABELA 7 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO E RENDIMENTO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS COM KOH

Exp.	RM	KOH (%)	T °C	Rendimento (%)		Sabão (ppm)	T_E	Y_E (%)
				R_1	R_2			
1	6:1	0,3	30	nsf	---	---	---	---
2	12:1	0,3	30	nsf	---	---	---	---
3	6:1	1,0	30	100,1	94,6	5233	0,978	92,5
4	12:1	1,0	30	101,9	97,2	4690	0,979	95,1
5	6:1	0,3	70	nsf	---	---	---	---
6	12:1	0,3	70	nsf	---	---	---	---
7	6:1	1,0	70	100,4	95,3	4650	0,979	93,3
8	12:1	1,0	70	102,3	97,5	4650	0,981	95,6
PC1	9:1	0,65	50	96,0	92,2	3700	0,979	90,2
PC2	9:1	0,65	50	95,7	92,0	3677	0,979	90,0
PC3	9:1	0,65	50	95,5	91,7	3650	0,979	89,8

RM = razão molar etanol:óleo; PC = ponto central; R_1 = rendimento mássico da fração superior antes da lavagem; R_2 = rendimento mássico da fração superior após a lavagem; nsf = não separou fases; Y_E = rendimento real em ésteres; T_E = teor em ésteres etílicos.

4.2 – ESTRATÉGIAS EMPREGADAS PARA A INDUÇÃO DA SEPARAÇÃO DE FASES

A obtenção de altos rendimentos de reação e a purificação final dos ésteres etílicos depende fundamentalmente da eficiência com que se obtenha a separação entre as fases que contêm os ésteres (fase superior) e o glicerol (fase inferior). Diferentes estratégias de indução da separação de fases já foram propostas para a remoção do glicerol do meio de reação. Boocock *et al.* (1996) propuseram a utilização de tetrahydrofurano (THF) como um co-solvente capaz de aumentar a

rapidez e a eficiência da separação. Zagonel (2000) obteve uma separação analítica através da adição de solução aquosa de cloreto de amônio (NH_4Cl) 5%(v/v) no meio reacional. Todavia, estas alternativas apresentam sérios problemas tanto econômicos quanto ambientais para ampliação de escala, pois ambos representam insumos de alto valor agregado para serem utilizados no processo e, enquanto o THF é um solvente de alta insalubridade, o NH_4Cl também o é por liberar gases tóxicos (amônia) ao reagir com a base presente no meio reacional.

Peterson *et al.* (1996) propuseram a separação de fases através da adição de pequenas quantidades de glicerol ou de etanol contendo KOH no meio de reação. Outras opções ainda incluem o emprego de lavagens aquosas a frio (Peterson *et al.*, 1996), lavagens aquosas a quente (Mittelbach *et al.*, 1983) e a remoção do etanol excedente no meio reacional por evaporação sob pressão reduzida.

Todas as opções mencionadas acima foram testadas. No entanto, os resultados não se demonstraram satisfatórios para a remoção completa do glicerol, como sugerido anteriormente por Peterson *et al.* (1996) e Mittelbach *et al.* (1983), com exceção da evaporação do excesso de etanol presente no meio reacional. Quando o etanol é retirado do meio de reação, a solubilidade do glicerol no éster diminui e, por conseguinte, a separação de fases ocorre mais rápida e eficientemente. Desta forma, o glicerol pode ser removido do meio de reação por simples decantação e em seguida, a fração superior pode ser submetida às etapas posteriores de lavagem e secagem, ou ainda retornar ao reator para sofrer uma segunda etapa de transesterificação.

4.3 –LAVAGEM DOS ÉSTERES ETÍLICOS

O desenvolvimento de um processo eficiente para a lavagem aquosa dos ésteres é condição essencial à otimização da transesterificação de óleos vegetais. Nesse estágio, a adição de água no sistema é fundamental para a remoção de impurezas remanescentes do processo de decantação, como sabões, glicerídeos não reagidos, glicerol livre, etanol e alcalinidade residual. Portanto, a lavagem aquosa deve ser otimizada para atender às especificações técnicas estabelecidas para o produto (Peterson *et al.*,1996).

O catalisador efetivo da transesterificação alcalina de matérias graxas é o ânion alcóxido, formado, por exemplo, quando o hidróxido de sódio é dissolvido no etanol (forma-se o etóxido de sódio, que é uma base muito mais forte que o hidróxido correspondente). No entanto, um mol de água é produzido para cada mol de alcóxido gerado no meio e a sua presença favorece a formação de emulsões densas devidas, principalmente, à saponificação de ácidos graxos. Toda reação de transesterificação em meio alcalino, utilizando bases minerais como NaOH e KOH, forma sabões em quantidades proporcionais à concentração de álcali, à acidez do óleo vegetal e à umidade presente no meio reacional (Ma e Hanna, 1999; Vicente *et al.*,2004). Por esta razão, é de fundamental importância que esses dois últimos fatores sejam muito bem controlados através do uso de matérias-primas de qualidade, e que as condições de reação sejam otimizadas para reduzir ao máximo a quantidade de base mineral utilizada no processo.

Sempre que a concentração de sabões na fração rica em ésteres foi muito alta, houve a formação de emulsões densas de difícil separação durante o processo

de lavagem com água. Conseqüentemente, o tempo necessário para obter uma boa separação de fases foi maior, tornando o processo tecnicamente inviável.

A lavagem dos ésteres pela simples adição de água, nas proporções volumétricas de 30% em relação aos ésteres, seguida de agitação à temperatura ambiente (Peterson *et al.*, 1996), não apresentou resultados aceitáveis devido às dificuldades na quebra da emulsão. Para evitar este problema, as lavagens foram realizadas à quente (80°C) em uma coluna vertical de 30cm, na qual a água foi adicionada sobre o éster para aumentar a superfície de contato e, portanto, a eficiência do processo. Este procedimento não somente evitou a formação de emulsões como também reduziu a concentração de sabões a 500ppm, sendo que a utilização de 30% de água em relação ao volume de éster foi mais do que suficiente para atingir esse objetivo.

Os ésteres lavados com água ainda foram submetidos a uma etapa de secagem para a remoção da umidade. O Magnesol[®], por ser um adsorvente composto de silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro, apresentou excelente eficiência na remoção de umidade, sabões residuais e outros compostos polares presentes nos ésteres etílicos. O emprego desse adsorvente a 2% (m/m) permitiu a desidratação do produto em níveis compatíveis com a especificação, paralelamente à redução de seu teor de sabões para níveis inferiores a 50 ppm.

Nas Tabelas 6 e 7, estão presentes os rendimentos das frações superiores antes (R_1) e após (R_2) a lavagem com água. A menor produção de sabão e os maiores valores de R_2 foram obtidos nas condições em que a menor concentração de álcali foi empregada (*e.g.*, 0,3% de NaOH). Estes dados sugerem que o teor de sabões serve como um excelente parâmetro para o controle da reação. Por outro lado, R_2 foi sempre correspondente a R_1 menos o teor de sabão gerado no processo,

donde se conclui que a menor diferença entre R_1 e R_2 representa a situação de menor perda de rendimento na etapa de lavagem.

O tratamento com Magnesol[®] foi realizado somente para a determinação de R_2 , o que caracteriza R_1 como um rendimento bruto e a comparação entre eles como um meio para se avaliar a eficiência do processo de lavagem e de adsorção. A análise destes resultados, em relação a R_2 , encontra-se descrita na próxima seção.

4.4 – PLANEJAMENTOS 2^3 COM O USO DE NaOH E DE KOH

A Tabela 8 apresenta o efeito das principais variáveis do sistema sobre o rendimento da reação (R_2): a razão molar álcool:óleo (RM), a temperatura e a concentração empregada de NaOH e KOH. Além dos três efeitos principais (RM, T e [NaOH] ou [KOH]), foram também calculados os efeitos decorrentes das interações existentes entre eles. O desvio padrão (DP) dos planejamentos realizados para NaOH e KOH, calculados com base nos resultados de triplicatas realizadas no ponto central, demonstrou a alta repetibilidade de nosso procedimento em relação aos valores de R_2 (DP = 0,28 para NaOH e DP = 0,20 para KOH).

O efeito da temperatura (T) não causou qualquer influência estatisticamente significativa sobre a resposta obtida em ambos os sistemas, NaOH e KOH. Segundo as Tabelas 6 e 7, nas melhores condições de RM e [NaOH] ou [KOH], R_2 apresentou um aumento inferior a 0,5% em decorrência do aumento da temperatura. Portanto, a importância de T foi considerada irrelevante frente aos outros dois efeitos principais. Estudos preliminares já haviam demonstrado que o aumento da temperatura tem efeito pouco significativo sobre o rendimento da transesterificação etílica do óleo de soja (Zagonel, 2000) e de óleos de fritura (Cordeiro, 2003). Entretanto, Freedman e

colaboradores (Freedman *et al.*, 1984, 1986) demonstraram que o rendimento da transesterificação metílica aumenta com o aumento temperatura e que tal comportamento também era esperado para reações em que outros álcoois fossem utilizados como agentes de transesterificação.

TABELA 8 – EFEITOS CALCULADOS EM PONTOS PERCENTUAIS PARA OS PLANEJAMENTOS DESCRITOS NAS TABELAS 6 E 7 E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS-PADRÃO, OBTIDOS A PARTIR DE TRIPLICATAS REALIZADAS NO PONTO CENTRAL

EFEITO = $2\sum (E^+ + E^-) / N$	NaOH DP = 0,28	KOH DP = 0,20
<i>Efeitos Principais</i>		
(1) RM	52,15	1,20
(2) [OH]	40,70	96,15
(3) T	0,15	0,15
<i>Interações de 2 fatores</i>		
(12) RM x [OH]	- 46,75	1,20
(13) RM x T	- 0,40	-0,10
(23) [OH] x T	0,05	-0,25
<i>Interações de 3 fatores</i>		
(123) RM x [OH] x T	- 0,60	-0,10

E^+ = efeito dos níveis positivos; E^- = efeito dos níveis negativos; N = número de experimentos; DP = desvio-padrão

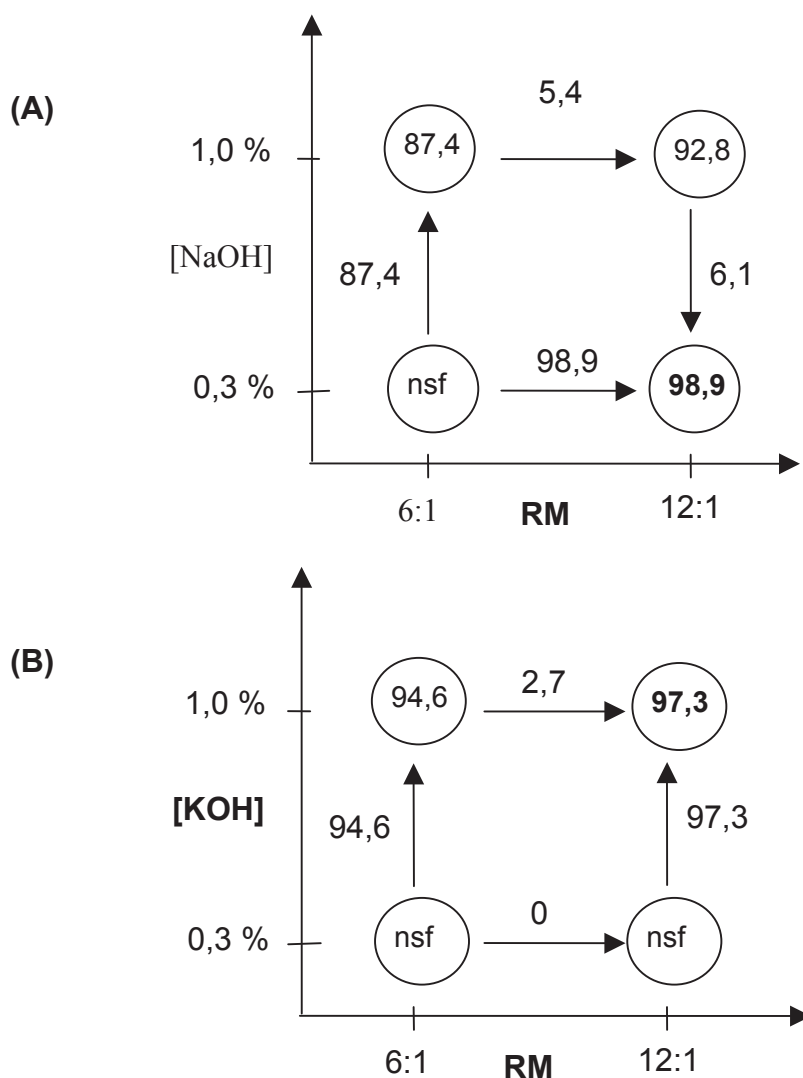
Para o planejamento conduzido com NaOH (Tabela 6), os resultados demonstraram que as variáveis RM e [NaOH] apresentaram grande influência sobre a resposta do sistema. Houve um aumento de 52,15 pontos percentuais (pp) quando RM variou do seu nível inferior (6:1) para o nível superior (12:1). Da mesma forma, a tendência ao aumento da [NaOH] gerou um acréscimo de 40,70pp no rendimento da reação. No entanto, estas interpretações não puderam ser consideradas absolutas devido à grande interação observada entre estes dois fatores principais. Por essa razão, os resultados foram interpretados de acordo com os diagramas da Figura 12,

que contêm as médias obtidas nas temperaturas de 30 e 70°C para cada combinação de RM e [NaOH] ou [KOH]. A interação entre três variáveis (123, Tabela 8) também apresentou valores estatisticamente significativos; porém, este efeito não foi considerado importante por ser muito inferior à interação binária entre RM e as concentrações de NaOH ou KOH (12, Tabela 8).

Analisando a Figura 12A, verificou-se uma tendência ao aumento da resposta quando se empregou RM de 12:1 (etanol:óleo); entretanto, este efeito foi mais pronunciado com o uso de [NaOH] a 0,3% (+98,9pp), em comparação com [NaOH] a 1,0% (+92,8pp). Com relação às variações em [NaOH], foi constatado que, em RM mais altas (nível superior), o aumento da concentração de NaOH causa uma diminuição de 6,1pp no rendimento da reação. Entretanto, em RM de 6:1 (nível inferior), o rendimento aumentou significativamente com o aumento de [NaOH] (+87,4pp). Tendências em direção à condição de maior RM (12:1) e menor [NaOH] (0,3%), mantendo a temperatura de 70°C, apontaram para o maior rendimento da fração superior lavada com água ($R_2 = 98,9\%$).

O planejamento realizado com KOH (Tabela 7) também apresentou interferência entre as variáveis RM e [KOH], pois os seus efeitos principais foram estatisticamente significativos. Contudo, o efeito da RM foi muito menor do que o de [KOH]. Neste caso, a variável de maior efeito sobre a resposta do sistema foi a [KOH] (+96,15). Isto significa que a tendência para o aumento da resposta está em direção ao emprego de maior [KOH]. A interação entre RM e [KOH] (12) foi pequena quando comparada ao efeito principal [KOH], mas devido à sua significância estatística, foi também considerada na interpretação dos resultados. As tendências para respostas médias das combinações de RM e [KOH] estão representadas na Figura 12B.

FIGURA 12 – DIAGRAMA DOS RENDIMENTOS MÉDIOS (R_2) OBTIDOS NAS POSSÍVEIS COMBINAÇÕES ENTRE RM E (A) [NaOH] OU (B) [KOH]



Na Figura 12B, verificou-se uma tendência ao aumento da resposta quando se empregou [KOH] de 1,0%, sendo que este efeito foi mais pronunciado com o uso de RM 12:1 (+97,3pp), em comparação com RM 6:1 (+94,6pp). Por outro lado, em [KOH] mais baixas, não houve resposta qualitativa (ou separação de fases) para ambos níveis de RM.

No que tange às variações em RM (Figura 12B), foi constatado que, em [KOH] mais altas (nível superior), a diminuição da RM causa uma diminuição de 2,7pp no rendimento (R_2). Entretanto, em RM de 6:1 (nível inferior), R_2 aumentou significativamente com o aumento da concentração de KOH (+94,6pp). Assim, o maior rendimento ($R_2 = 97,3\%$) foi obtido em direção à condição de maior RM (12:1) e maior concentração de KOH (1,0%), mantendo a temperatura em 70°C.

Em suma, os rendimentos da fração superior lavada (R_2), para os experimentos conduzidos com NaOH (Tabela 6), foram grandemente influenciados por variações do excesso de etanol e, principalmente, por alterações na concentração de álcali empregada no processo, enquanto que, para os experimentos conduzidos com KOH, a influência mais significativa correspondeu à variações na concentração de KOH (Tabela 7).

É importante ressaltar que o aumento dos rendimentos das reações, assim como da qualidade dos ésteres produzidos foram obtidos através do uso de etanol em largo excesso estequiométrico. Esta observação parece inaceitável se analisada sob um aspecto acadêmico, mas, para fins industriais, o uso de grandes excessos de etanol (e.g., RM 12:1) pode não ser de todo problemático, desde que não haja incorporação de água no meio e que o gasto energético para a recuperação do etanol não torne o processo economicamente inviável. Para isso, é extremamente importante que o desenvolvimento do biodiesel seja realizado em parceria com usinas produtoras de etanol. Assim, o etanol poderá ser facilmente reciclado e o seu gasto efetivo reduzido ao mínimo, ficando a desvantagem exclusivamente restrita à inevitável redução do volume útil do reator.

Rendimentos de 100% em ésteres não podem ser atingidos quando a reação de transesterificação é realizada em uma única etapa, dada a sua natureza

reversível regida pelo Princípio de Le Chatelier. Portanto, a produção de um biodiesel de qualidade exige uma segunda etapa reacional, cujo emprego evita a presença de glicerídeos em níveis superiores aos estabelecidos pela especificação do produto.

4.5 – TRANSETERIFICAÇÃO ETÍLICA EM DUAS ETAPAS REACIONAIS

Reações em duas etapas seqüenciais foram realizadas para diminuir a concentração de mono, di e triglicerídeos nos ésteres produzidos. Ao final da primeira etapa, ou seja, 60 minutos, o etanol foi retirado e a fase superior, obtida após separação da fase glicerínica, foi tratada com 2% de Magnesol[®] para a retirada de sabões e água do meio, facilitando assim a realização da reação subsequente por eliminar a etapa de lavagem aquosa.

Os resultados obtidos para as reações com [NaOH] de 0,3% e [KOH] de 1,0%, ambas empregando RM de 12:1 e 30°C nas duas etapas seqüenciais, não foram conclusivos devido à formação de emulsões densas no produto final da segunda etapa. No entanto, quando os volumes de etanol e as concentrações de NaOH e KOH foram reduzidos à metade na segunda etapa de reação não houve a formação desse tipo de emulsão e o produto final pôde ser submetido ao processo de purificação sem maiores problemas. Os rendimentos da segunda etapa de reação para o uso de NaOH ($R_1 = 101,5\%$ e $R_2 = 99,1\%$) e KOH ($R_1 = 102,0\%$ e $R_2 = 97,2\%$) foram praticamente os mesmos obtidos a partir da primeira etapa (Tabelas 6 e 7). Porém, os ésteres produzidos apresentaram um maior índice de pureza, que foi comprovado por análise cromatográfica (CLAE) conforme descrito a seguir.

4. 6 – ANÁLISE DOS ÉSTERES ETÍLICOS

4.6.1 – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

4.6.1.1 – *Cromatografia de Fase Reversa Quimicamente Ligada (C-18)*

Os ésteres etílicos produzidos nos planejamentos descritos nas Tabelas 6 e 7 foram submetidos a análise por CLAE para determinação dos seus respectivos teores em ésteres. Os resultados da quantificação por padronização externa demonstraram que todas as amostras analisadas apresentaram perfis de eluição cromatográfica bastante similares entre si e sempre em percentuais médios de 98% em ésteres etílicos. Com base nestes resultados, foi possível determinar o rendimento de recuperação de ésteres (Y_E) para cada experimento em que a separação de fases ocorreu.

No planejamento conduzido com NaOH, o maior rendimento em ésteres etílicos (Y_E de 97,2%) foi obtido em RM de 12:1 (etanol:óleo), 0,3% (m/m) de NaOH e 70°C (experimento 6, Tabela 6). A remoção do excesso de etanol por evaporação foi suficiente para a ocorrência da separação de fases em todos os experimentos desta série, inclusive quando baixas concentrações de NaOH (0,3%) foram empregadas em RM de 12:1.

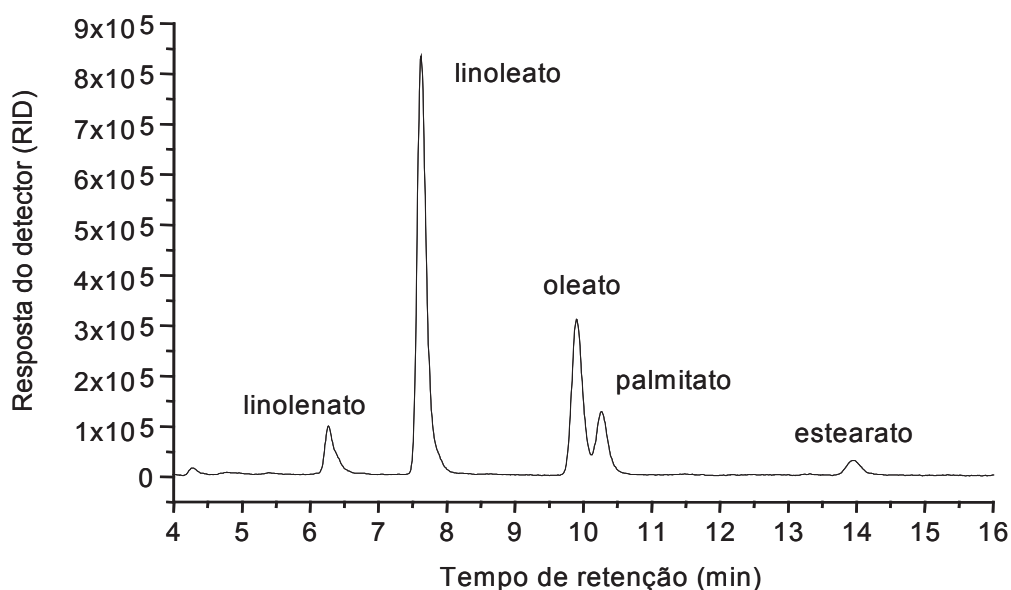
Os experimentos realizados com KOH apresentaram rendimentos em ésteres inferiores aos obtidos com NaOH, mesmo quando condições mais drásticas foram utilizadas no processo. O rendimento máximo, de 95,6%, foi obtido apenas quando a [KOH] foi aumentada para 1,0% (m/m), mantendo-se a temperatura e RM em 70°C e 12:1, respectivamente. Por outro lado, é importante reiterar que, nos procedimentos

em que baixas concentrações de KOH foram empregadas (e.g., 0,3%), a remoção do excesso de etanol não foi suficiente para promover a separação de fases entre os ésteres etílicos e o glicerol, nem mesmo quando esse excesso foi aumentado para RM de 14:1.

A comparação entre os rendimentos obtidos em NaOH e KOH deve ser avaliada com cuidado, particularmente quando ambos se encontravam na mesma concentração. Isto se deve ao fato de que a concentração molar de NaOH apresentou uma diferença mássica de 40% em relação ao KOH, pois o NaOH tem massa molar 40% menor. Conseqüentemente, quando o KOH foi empregado no processo, a quantidade de ânions etóxido gerada no meio de reação foi proporcionalmente menor (Vicente *et al.*, 2004). Para investigar as implicações deste fato foram realizadas reações em que a concentração mássica de KOH foi aumentada em 40% (ou seja, para 0,42 e 1,4% (m/m) de KOH em relação à massa de óleo) e os resultados, apesar da argumentação apresentada acima, não foram satisfatórios. Na concentração mais baixa de KOH (0,42%), a simples destilação do etanol não foi suficiente para induzir a separação de fases, nem mesmo para os experimentos em que uma RM de 12:1 foi empregada. Já para o caso em que [KOH] foi aumentada para 1,4%, encontrou-se dificuldade na purificação do produto devido à formação de emulsões, especialmente atribuídas à maior quantidade de sabão formada que, como consequência, comprometeu fortemente o rendimento da reação. Estes resultados foram contraditórios aos descritos por Vicente *et al.* (2004) para a transesterificação metílica de óleo de girassol, provavelmente porque a separação de fases não constitui problema algum quando o metanol é empregado como agente de transesterificação e também porque o ^-OMe é um nucleófilo mais fraco que o ^-OEt .

Os cromatogramas apresentados nas Figuras 13 e 14 são referentes às reações que apresentaram maiores rendimentos em ésteres etílicos (experimentos 6 e 8 das Tabelas 6 e 7, respectivamente). É importante salientar que os outros experimentos apresentaram o mesmo perfil cromatográfico e, por isso, não tiveram os seus cromatogramas incluídos neste trabalho. Ésteres etílicos foram identificados como componentes majoritários das amostras derivadas destes experimentos, demonstrando a eficiência com que puderam ser produzidos no processo.

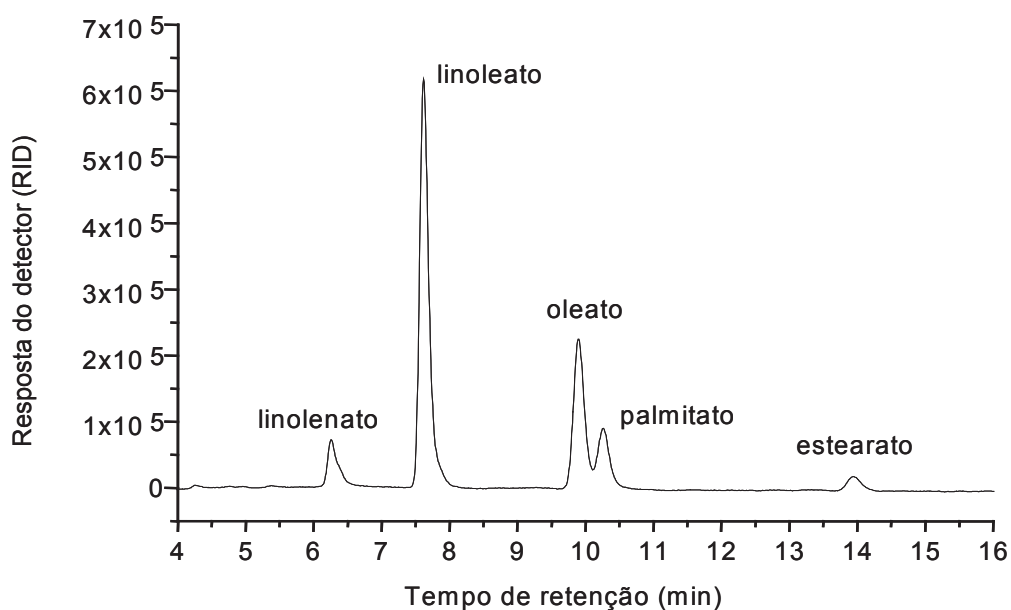
FIGURA 13 – CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS NAS SEGUINTE CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E TEMPERATURA DE 70°C (EXPERIMENTO 6 DA TABELA 6)



Os produtos dos experimentos realizados em duas etapas sequenciais foram também analisados por CLAE para a determinação de seus respectivos teores em ésteres. Os cromatogramas dos produtos derivados da segunda etapa de reação apresentaram o mesmo perfil demonstrado na Figura 13, mas, ao ser efetuada a análise quantitativa, foi comprovado um aumento do teor de éster (T_E) de 0,9% em

relação à primeira etapa. Portanto, consideradas as duas etapas de reação, o rendimento final em ésteres (Y_E) aumentou de 97,2 para 98,1%, em experimentos baseados no emprego de NaOH.

FIGURA 14 – CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS NAS SEGUINTE CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E TEMPERATURA DE 70°C (EXPERIMENTO 8 DA TABELA 7)



4.6.1.2 – Cromatografia de Permeação em Gel (CPG)

Através da CLAE de fase reversa quimicamente ligada foi possível identificar e quantificar os componentes específicos dos produtos obtidos via transesterificação (biodiesel). No entanto, esta técnica não possibilitou a quantificação dos produtos intermediários da reação.

A fim de monitorar a presença destes intermediários no produto e permitir o acompanhamento da cinética da transesterificação, optou-se pelo emprego da

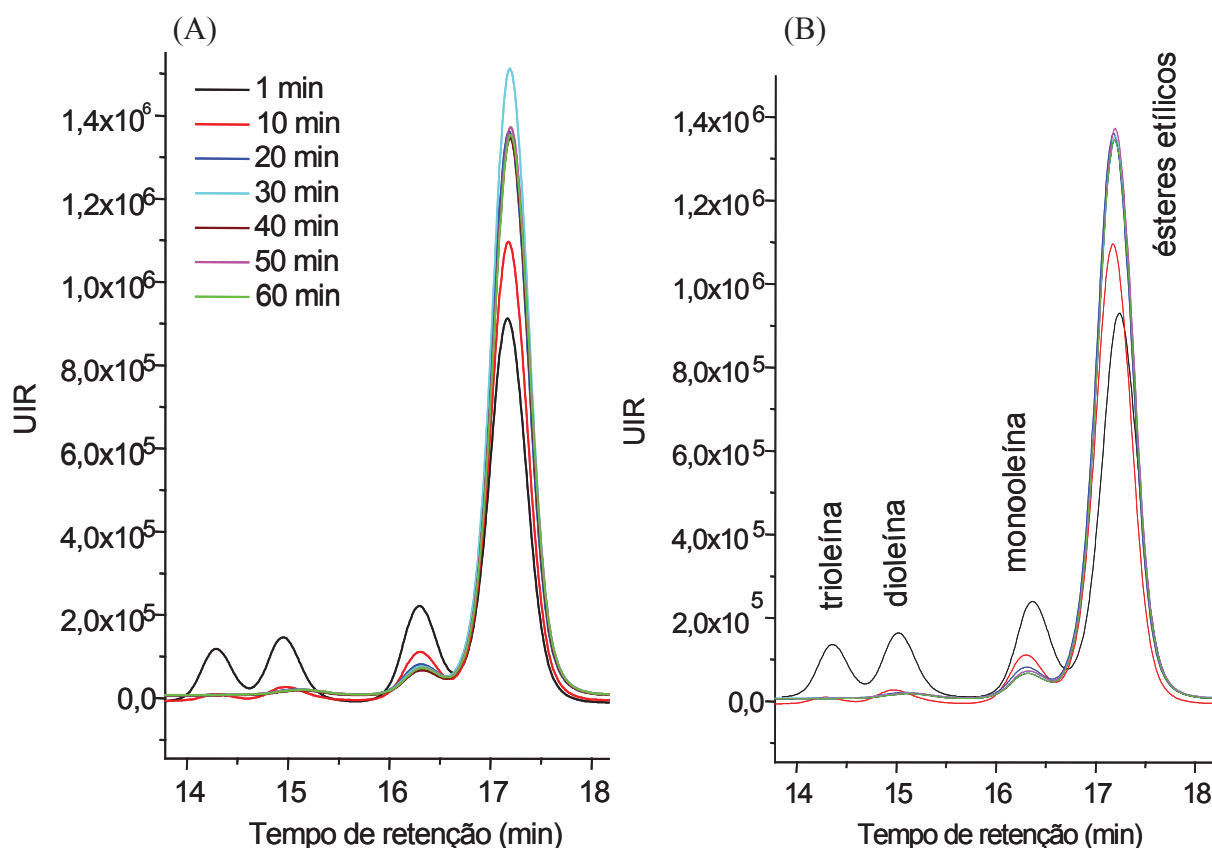
técnica analítica da Cromatografia de Permeação em Gel (CPG), cujo princípio fundamenta-se na separação das diferentes classes de intermediários presentes no meio reacional, como os triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e monoalquil ésteres (Zagonel, 2000).

Inicialmente, as cinéticas de transesterificação de duas das condições experimentais que apresentaram maiores rendimentos (R_2) (vide experimentos 2 e 4 nas Tabelas 6 e 7, respectivamente) foram analisadas por CPG para quantificação de glicerol ligado em suas diferentes formas. Esta avaliação foi feita na temperatura de 30°C porque, conforme mencionado anteriormente, o aumento da temperatura exerceu pouca influência sobre o rendimento de ambos os sistemas (NaOH e KOH).

A quantificação foi realizada através do método de padronização externa, cujas curvas de calibração foram construídas com padrões verdadeiros do oleato de etila e dos tri-, di- e monoglicerídeos derivados do ácido oléico (trioleína, dioleína e monooleína).

Na avaliação das cinéticas das reações com NaOH e KOH foi verificado que os principais componentes das alíquotas de reação corresponderam aos ésteres etílicos, e que houve pouca evidência da presença de glicerídeos. Em termos de rendimento dos produtos, tempos de 10 a 20 minutos foram suficientes para que a reação atingisse rendimentos altos e, a partir de 20 minutos, os ganhos de rendimento passaram a ser mínimos, evidenciando a rapidez com que a reação de conversão ocorreu. Este fato está evidenciado no conjunto de cromatogramas da Figura 15, referente à cinética de primeira etapa de reação empregando RM 12:1 e [NaOH] e [KOH] a 0,3% e 1,0%, respectivamente.

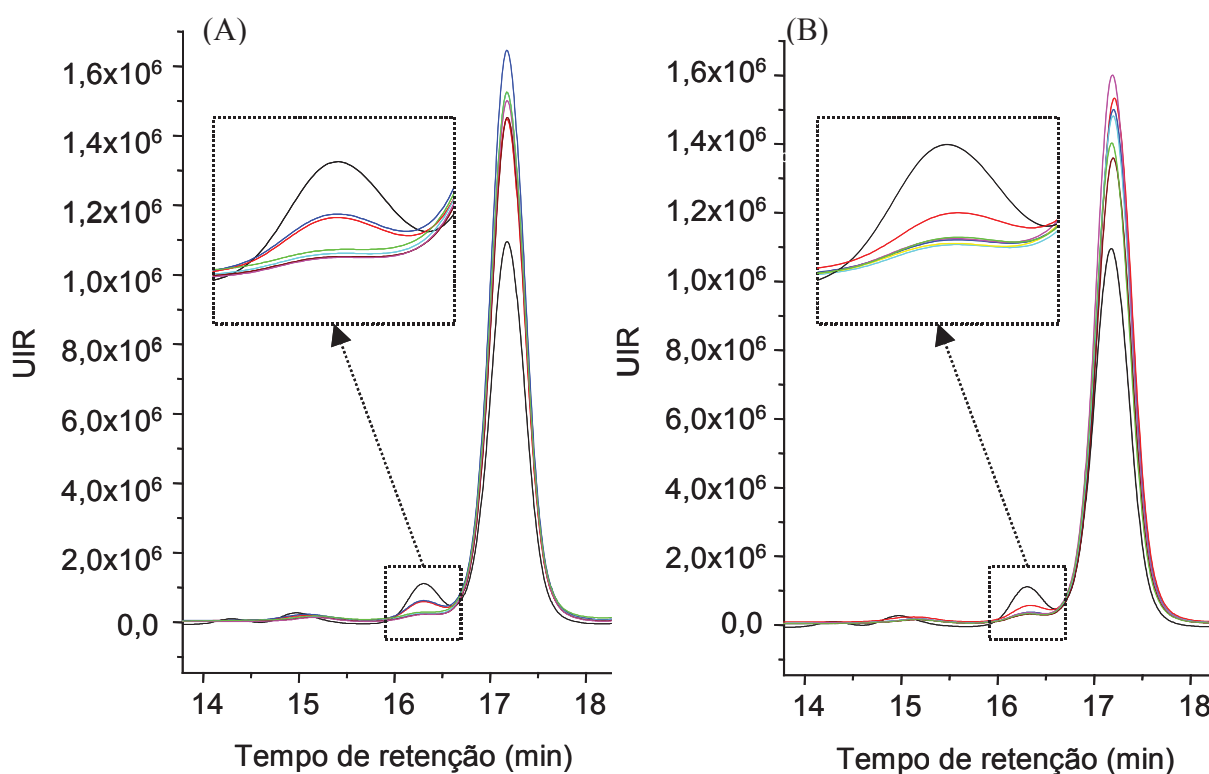
FIGURA 15 – CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES POR CPG DAS ALÍQUOTAS RETIRADAS DO MEIO REACIONAL DURANTE A PRIMEIRA ETAPA DA REAÇÃO. (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C



As análises das cinéticas de reações realizadas para a segunda etapa estão apresentadas na Figura 16. Os cromatogramas evidenciaram que, para os dois sistemas (NaOH e KOH), houve uma diminuição do teor de monoacilgliceróis (monooleína) remanescentes da primeira etapa de reação. Para facilitar esta observação, uma ampliação de escala foi efetuada na banda de eluição dos monoacilgliceróis e, mediante esta estratégia, foi possível constatar que tempos de reação de 10 a 20 minutos foram suficientes para que a concentração de monoacilgliceróis atingisse o equilíbrio. Conclui-se, portanto, que os produtos derivados da segunda etapa de reação apresentaram menores teores de gliceróis e,

conseqüentemente, maiores teores em ésteres etílicos, o que determina uma melhor qualidade para o produto.

FIGURA 16 – CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES POR CPG DAS ALÍQUOTAS RETIRADAS DO MEIO REACIONAL DURANTE A SEGUNDA ETAPA DA REAÇÃO. (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C (PARA A LEGENDA, VIDE A FIGURA 15)

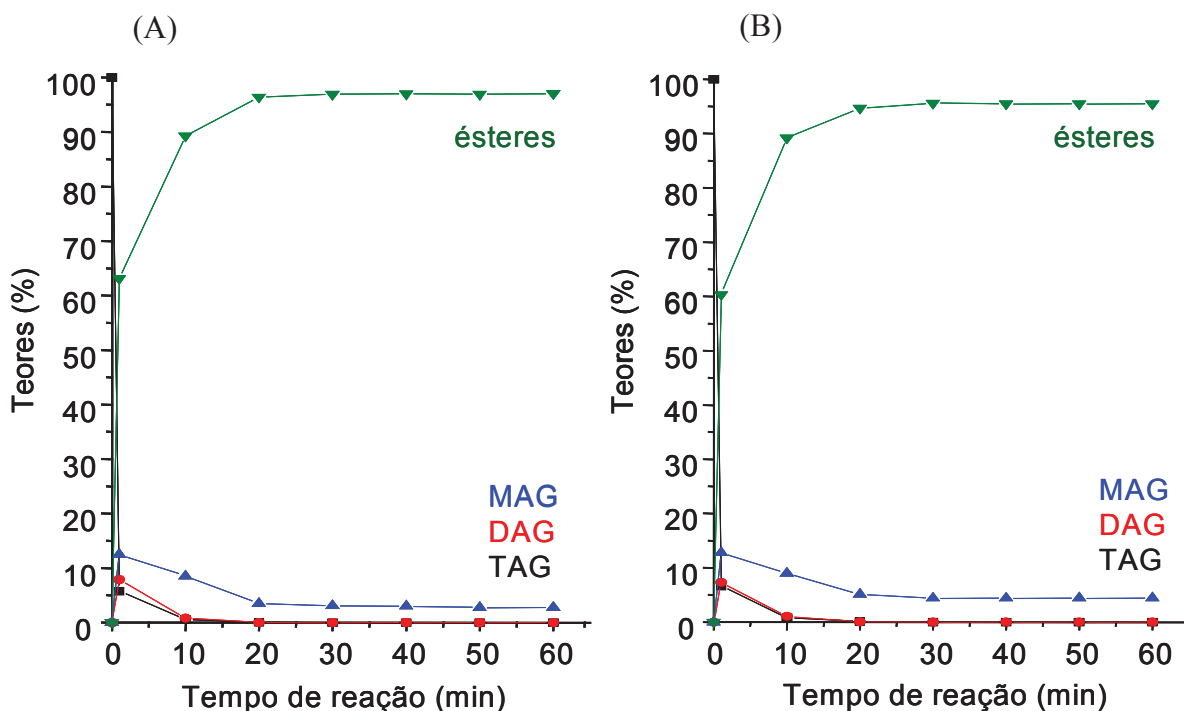


Com base nos resultados obtidos na análise quantitativa das cinéticas de reação, foram construídos gráficos para expressar as variações nos teores de seus reagentes e produtos (Figuras 17 e 18). Os valores apresentados se referem às concentrações relativas de glicerídeos e ésteres etílicos presentes nas amostras. No entanto, especificações internacionais para o biodiesel como a ASTM 6751 dão preferência a expressão destes glicerídeos como teor de glicerina ligada, que

representa 25,56% (m/m) dos monoglicerídeos, 14,51% (m/m) dos diglicerídeos e 10,06% (m/m) dos triglicerídeos quantificados. Com base nestes cálculos, foi possível comprovar que os produtos das primeiras etapas, em ambos os sistemas empregados (NaOH e KOH), não foram capazes de atender às especificações que limitam o teor de glicerina ligada para 0,38% (m/m) (vide Tabela 1), e que esta desconformidade foi devido principalmente ao alto teor de monoglicerídeos, já que, após 20 minutos de reação, os teores de di- e triglicerídeos atingiram o limite de confiabilidade (ou de detecção) do método cromatográfico. Para garantir a validação destes dados, é importante frisar que os limites de detecção do método foram estabelecidos e caracterizados como sendo de 0,2% (m/m) para monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, que correspondem a 0,05% (m/m), 0,03% (m/m) e 0,02% (m/m) de glicerina ligada, respectivamente. No entanto, quando uma segunda etapa de reação foi inserida no processo, houve uma diminuição significativa no teor de monoglicerídeos presente nos ésteres, mas esta diminuição não foi suficiente para que os produtos pudessem vir a ser enquadrados nos limites estabelecidos pela especificação (Figura 18).

Para eliminar o alto teor de monoglicerídeos em ésteres derivados da segunda etapa de reação, foi introduzido no procedimento experimental um tratamento adicional com Magnesol[®], um adsorvente comercial que contém silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro em sua composição química. Este tratamento foi realizado nos produtos da primeira e da segunda etapa de reação para eliminar sabões e água do meio reacional, eliminando, por consequência, a exigência de etapas exaustivas de lavagem aquosa para condicionar melhor o produto.

FIGURA 17 – TEOR DE GLICERÍDEOS E ÉSTERES ETÍLICOS OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE POR CPG DE ALÍQUOTAS DA PRIMEIRA ETAPA DE REAÇÃO. (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C



Foi observado que, quando a segunda etapa de reação foi precedida pelo tratamento com 2% (m/m) de Magnesol[®], os teores de monooleína foram ainda menores do que aqueles obtidos sem o pré-tratamento com o adsorvente. Portanto, além dos benefícios proporcionados pela remoção de sabão do meio reacional, o Magnesol[®] contribuiu para uma redução adicional de monoglicerídeos a níveis abaixo dos estabelecidos pelas especificações internacionais. Estes resultados estão apresentados graficamente nas Figuras 19 e 20, sendo que o teor médio de monoglicerídeos foi reduzido em 41,2 e 37,0% para os sistemas conduzidos com NaOH e KOH, respectivamente (Tabela 9).

FIGURA 18 – TEOR DE GLICERINA LIGADA CONTIDA NOS GLICERÍDEOS DETERMINADOS POR CPG EM ALÍQUOTAS DA SEGUNDA ETAPA DE REAÇÃO. (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C

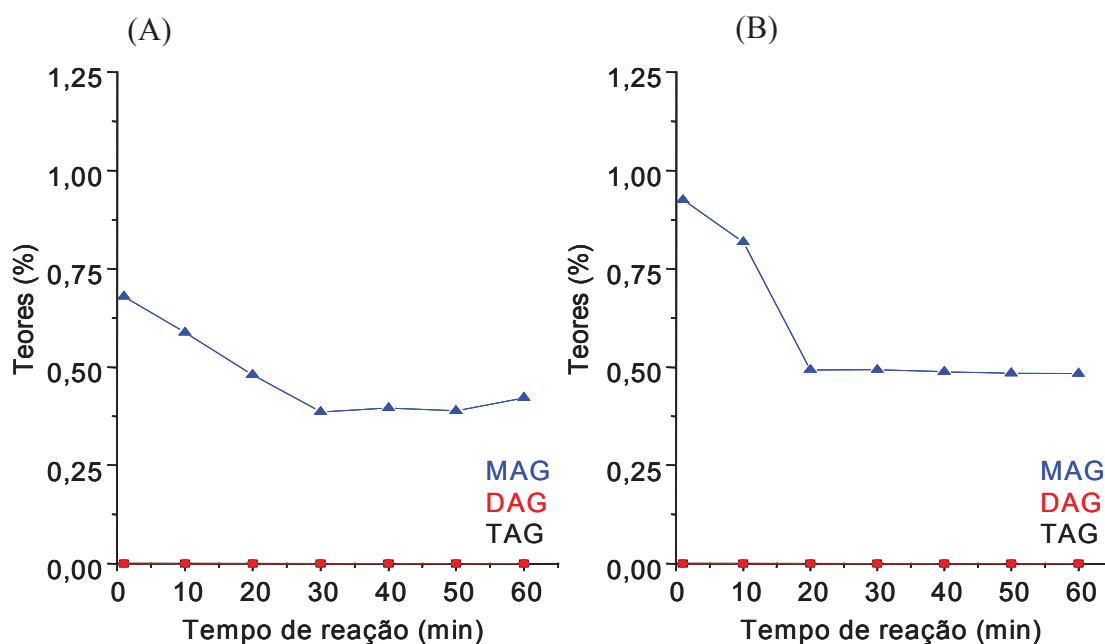


FIGURA 19 – CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES POR CPG DE ALÍQUOTAS RETIRADAS DO MEIO REACIONAL DURANTE A SEGUNDA ETAPA DA REAÇÃO. (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C

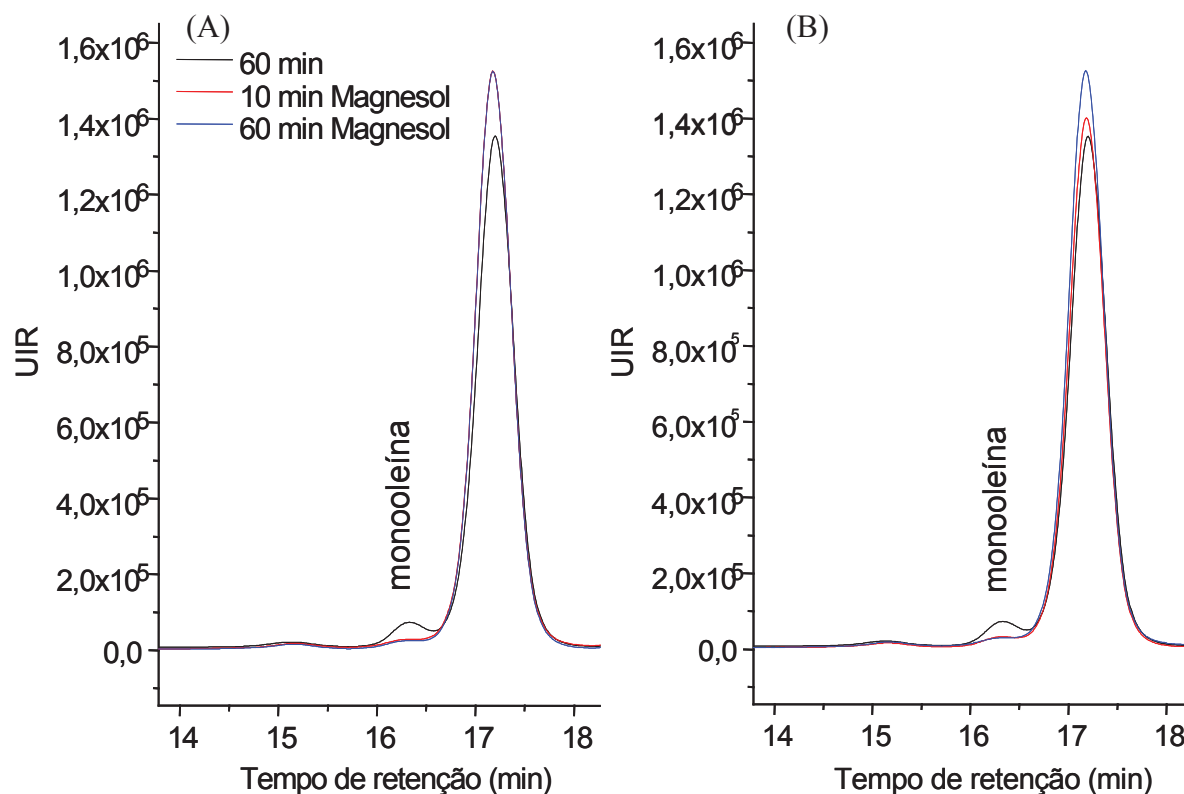


FIGURA 20 – TEOR DE GLICERINA LIGADA CONTIDA NOS GLICERÍDEOS DETERMINADOS POR CPG EM ALÍQUOTAS DA SEGUNDA ETAPA DE REAÇÃO. (A) RM DE 12:1, [NaOH] EM 0,3% (m/m) E 30°C E (B) RM DE 12:1, [KOH] EM 1,0% (m/m) E 30°C APÓS PRÉ-TRATAMENTO COM MAGNESOL[®]

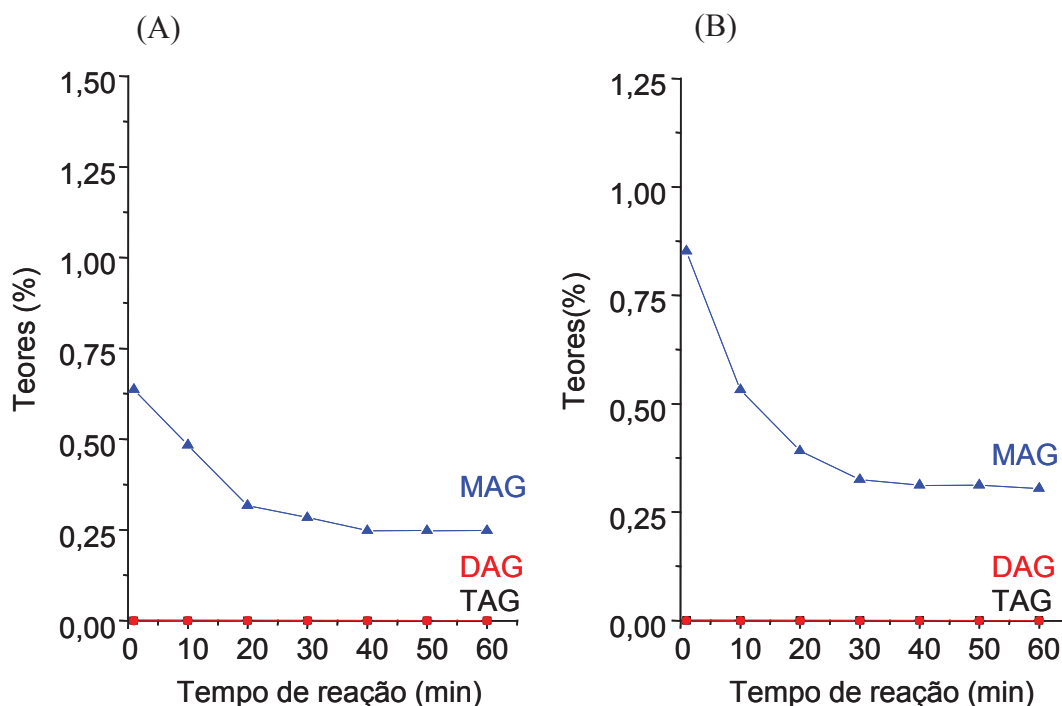


TABELA 9 – TEORES DE MONOGLICERÍDEOS (%) DAS ALÍQUOTAS DE 60 MINUTOS PARA AS REAÇÕES DE SEGUNDA ETAPA COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO COM MAGNESOL[®]

Reação	Monoglicerídeos (%)	Glicerina Ligada (%)
NaOH	1,65	0,42
KOH	1,89	0,48
NaOH - Magnesol [®]	0,97	0,25
KOH - Magnesol [®]	1,19	0,30

Limite máximo de glicerina ligada (ASTM): 0,38%.

Um relato completo da análise quantitativa realizada sobre todas as alíquotas retiradas dos meios de reação, bem como os seus respectivos teores em glicerídeos e ésteres etílicos, encontram-se disponíveis para consulta em anexo, tanto para as

primeiras (Anexos 1) quanto para as segundas etapas de reação (Anexos 2 e 3) com NaOH e KOH.

4.6.2 – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H)

A espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H) foi empregada com a finalidade de complementar a caracterização dos ésteres etílicos obtidos neste trabalho.

Os ésteres etílicos derivados das condições que apresentaram maiores rendimentos (R_2) (vide experimentos 6 e 8 nas Tabelas 6 e 7, respectivamente) foram submetidos a análise por RMN- ^1H para o monitoramento das variações no sinal dos hidrogênios glicerídicos, os quais estão relacionados à qualidade do produto.

Para efeito de comparação, foram inicialmente obtidos os espectros de RMN- ^1H do óleo de soja refinado e do oleato de etila, utilizado como padrão de referência para ésteres etílicos. O espectro de RMN- ^1H do óleo de soja (Figura 21) evidenciou oito conjuntos de sinais, que foram identificados como: a) hidrogênios olefínicos e um hidrogênio metínico do glicerol; b) hidrogênios metilênicos do glicerol; c) hidrogênios dialilmetilênicos; d) grupos metilênicos α -carboxílicos; e) grupos vizinhos aos carbonos insaturados; f) grupos metilênicos vizinhos aos grupos CH_2 alílicos; g) grupos metilênicos vizinhos aos átomos de carbonos saturados; e h) grupos metílicos terminais. Por outro lado, no espectro de RMN- ^1H do oleato de etila, verificou-se o acoplamento dos hidrogênios metilênicos da etoxila com os hidrogênios do grupo metila da mesma, formando um quarteto na região de 4,05-4,20ppm (Figura 22).

FIGURA 21 – ESPECTRO DE RMN-¹H DO ÓLEO DE SOJA REFINADO, MOSTRANDO OS SINAIS NA REGIÃO DE 0,50-6,0ppm. EM DETALHE, A AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN-¹H NA REGIÃO DE 4,0-4,40ppm, MOSTRANDO OS SINAIS DOS GRUPOS METILÊNICOS DO GLICEROL

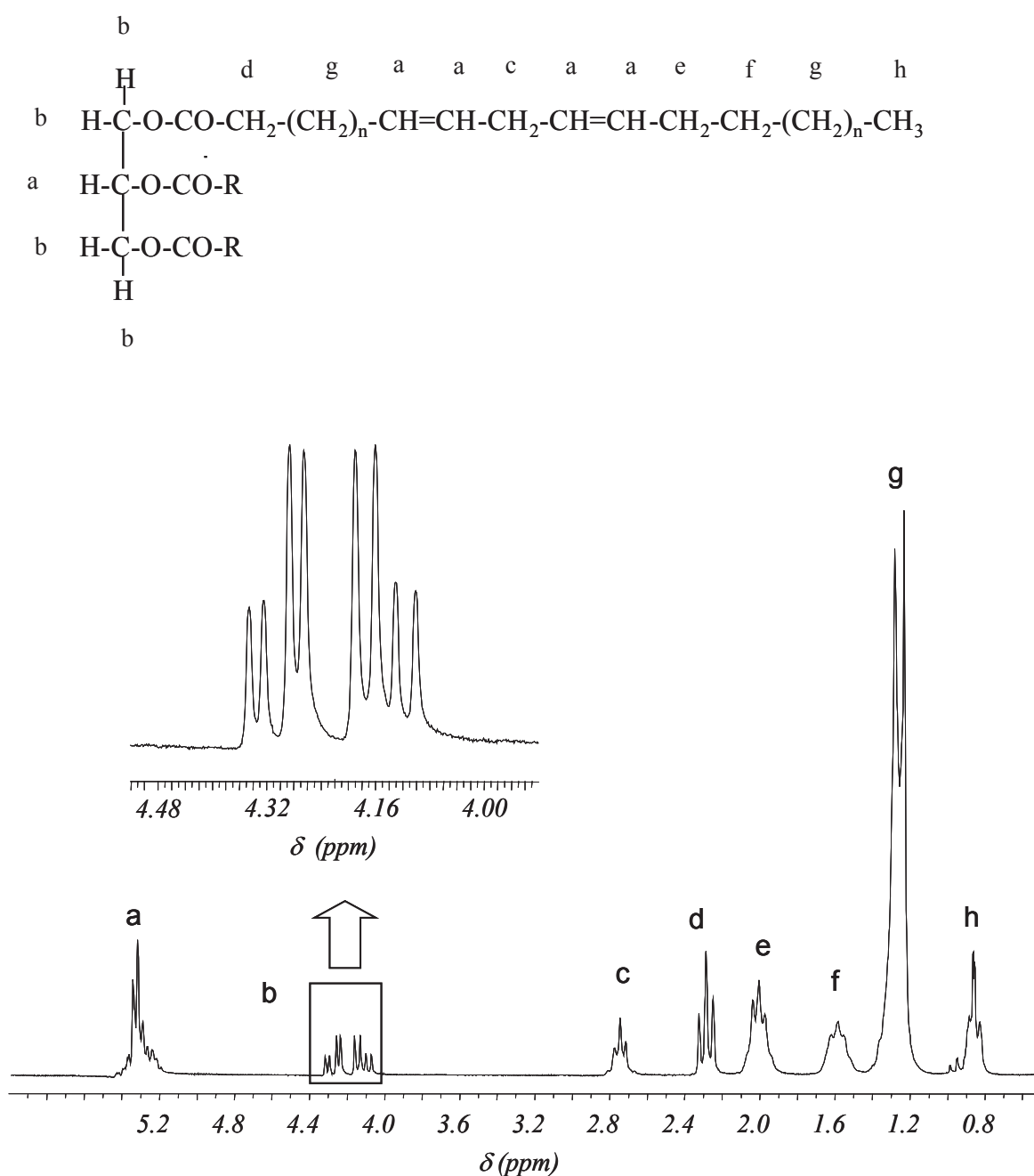
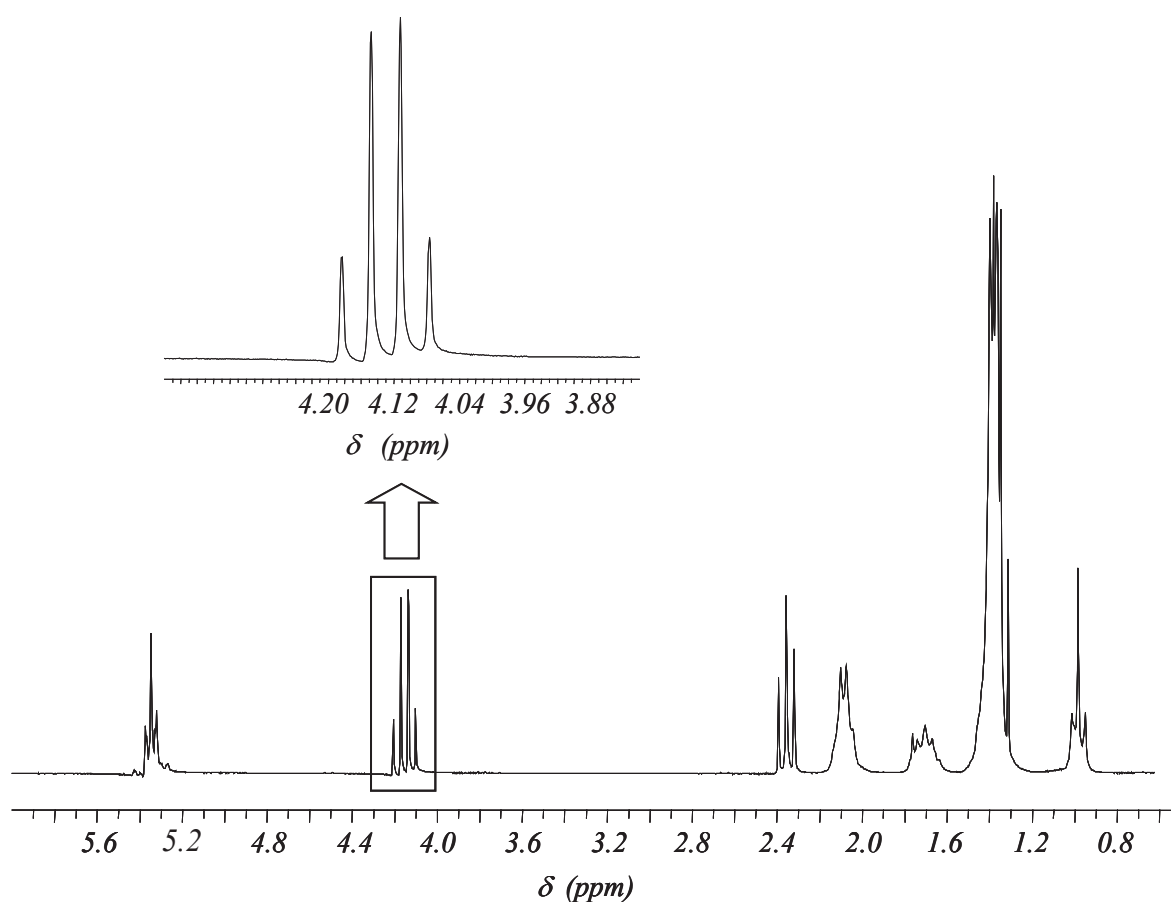


FIGURA 22 – ESPECTRO DE RMN- ^1H DO PADRÃO DE OLEATO DE ETILA. EM DETALHE, A AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO NA REGIÃO DE 4,02 A 4,20ppm, MOSTRANDO OS SINAIS DE GRUPO METILÊNICO DA ETOXILA



Para comprovar a eficiência das conversões de triglicerídeos em ésteres etílicos, foram analisadas alíquotas retiradas do meio de reação em tempos de 1 (t1) e 60 (t60) minutos. Nos espectros de RMN- ^1H em t1 dos experimentos 6 e 8 (Figuras 23 e 24, respectivamente), observou-se uma grande sobreposição dos sinais dos hidrogênios etóxi dos ésteres com os metilênicos do glicerol do óleo de soja refinado, na região de 4,05-4,20ppm. No entanto, quando a reação atingiu o tempo de 60

minutos (t60, Figuras 25 e 26), verificou-se o desaparecimento do duplo duplo-dublete e o surgimento de um quarteto bem definido (região de 4,05-4,20ppm), referente ao acoplamento dos hidrogênios metilênicos da etoxila com os hidrogênios do grupo metila da mesma. Este comportamento comprova a conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos e a ausência de glicerol não reagido no produto, pelo menos dentro dos limites de detecção do método.

FIGURA 23 – ESPECTRO DE RMN-¹H DO MEIO REACIONAL APÓS 1 MINUTO, NO INTERVALO DE 4,05 E 4,20ppm. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, 0,3% DE NaOH E 70°C

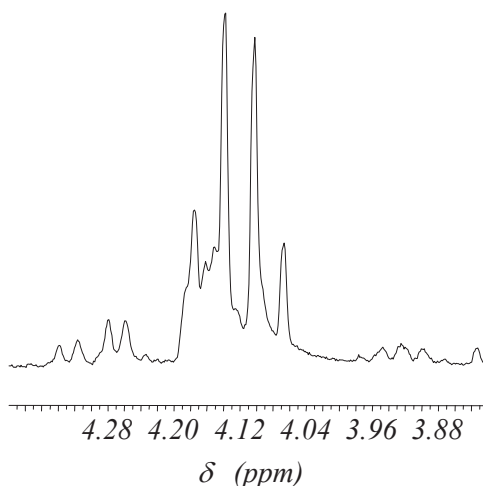


FIGURA 24 – ESPECTRO DE RMN-¹H DO MEIO REACIONAL APÓS 1 MINUTO, NO INTERVALO DE 4,05 E 4,20ppm. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, 1,0% (m/m) DE KOH E 70°C

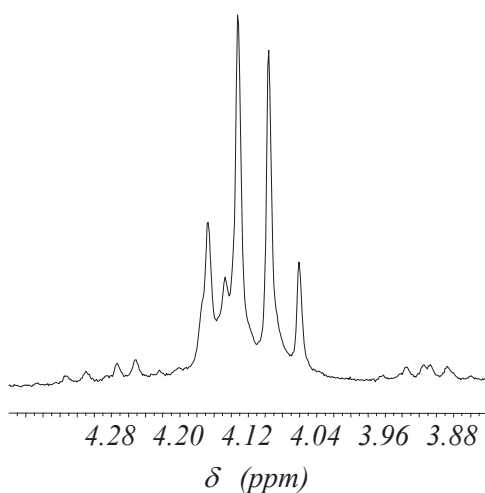


FIGURA 25 – ESPECTRO DE RMN ^1H DO MEIO REACIONAL APÓS 60 MINUTOS, NO INTERVALO DE 4,05 E 4,20ppm. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, 0,3% (m/m) DE NaOH E 70°C

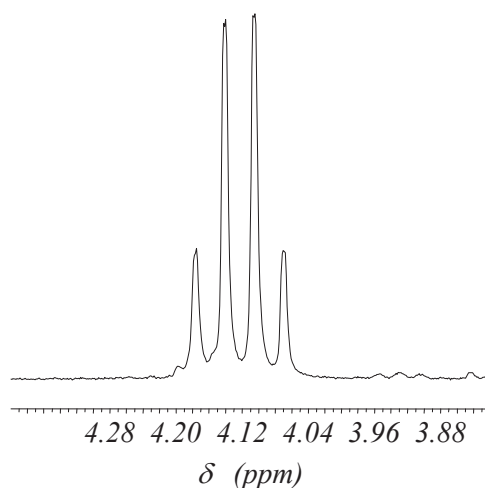
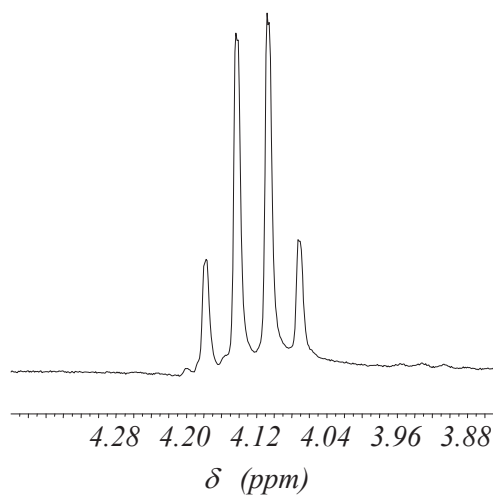


FIGURA 26 – ESPECTRO DE RMN ^1H DO MEIO REACIONAL APÓS 60 MINUTOS, NO INTERVALO DE 4,05 E 4,20ppm. CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RM DE 12:1, 1,0% [KOH] A 70°C



4.7 – AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL AO FRIO

Estudos têm demonstrado que aditivos poliméricos são capazes de abaixar os pontos de névoa e de fluidez de combustíveis líquidos (Kumar, 1989). Nesse sentido,

o copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA) quimicamente modificado apresenta-se como uma alternativa interessante, pois é capaz de inibir a cristalização das parafinas presentes no óleo diesel, atuando eficientemente no abaixamento do ponto de fluidez.

O emprego do SMA47S (47mol% de carboxilas esterificadas), na concentração de 25ppm, causou um abaixamento do ponto de fluidez do óleo diesel tipo B de -6 para -20°C, enquanto que o SMA72S (72mol% de carboxilas esterificadas) causou uma redução de -6 para -16°C. Com base nesses resultados, o desempenho destes aditivos poliméricos foi avaliado em relação à inibição da cristalização dos ésteres graxos presentes na composição química do biodiesel.

Inicialmente, testes no ponto de fluidez foram realizados em amostras aditivadas de biodiesel puro (B100) e de misturas de 5% de biodiesel em diesel do tipo B (B5). Concentrações de 25ppm dos aditivos SMA47S e SMA72S foram adicionadas ao produto final da transesterificação etílica e os resultados encontram-se apresentados na Tabela 10. Embora ambos tenham acarretado um abaixamento significativo no ponto de fluidez de todas as amostras, o aditivo com menor índice de esterificação (SMA47S) apresentou a melhor eficiência. Este comportamento foi atribuído à maior polaridade do copolímero, cujas propriedades permitiram uma maior interferência sobre o processo de cristalização de compostos parafínicos.

TABELA 10 – TESTES REALIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FLUIDEZ COM O USO DE 25ppm DE SMA47S E SMA72S

<i>Amostras</i>	<i>Ponto de Fluidez (°C)*</i>		
	Material não aditivado	Material aditivado	
		SMA47S	SMA72S
Diesel tipo B	-6	-20	-16
Biodiesel B100	-5	-10	-7

Biodiesel B5	-6	-27	-21
--------------	----	-----	-----

* valores médios da determinação em triplicata.

Diante da grande capacidade apresentada pelos aditivos SMA modificados em interferir nas propriedades de fluxo das misturas, uma nova estratégia de aditivação foi empregada para avaliar se algum efeito poderia também ser observado sobre a separação de fases, durante o processo de transesterificação. Para tanto, os dois copolímeros foram incorporados ao óleo de soja refinado antes do início da reação de transesterificação.

A adição de SMA esterificados (SMA47S e SMA72S) logo no início do processo de etanólise apresentou resultados bastante interessantes, causando um aumento na velocidade de separação de fases entre os ésteres etílicos e o glicerol, provavelmente devido às interações solvofóbicas entre os componentes do meio reacional. No entanto, este efeito foi muito mais pronunciado com o uso de SMA72S, em comportamento oposto ao observado anteriormente sobre o ponto de fluidez.

Por essa razão, um estudo mais detalhado do efeito da aditivação SMA72S sobre a etapa de separação de fases foi iniciado, pois, como mencionado anteriormente (item 4.1.2), quanto maior a eficiência com que a separação de fases é obtida, maior o rendimento de reação e melhor a qualidade do produto final.

Os níveis de aditivação com SMA72S, empregados para os experimentos com NaOH e KOH na temperatura de 70°C (Tabelas 6 e 7), foram da ordem de 50, 100, 200, 300 e 400ppm em relação à massa de óleo.

O emprego de 100ppm do aditivo em reações conduzidas com 0,3% de NaOH diminuiu o tempo de separação de fases em pelo menos 50%. É importante ressaltar que a separação de fases já ocorria nestas condições e que o aditivo apenas acelerou o processo de lavagem e purificação dos ésteres etílicos. Por outro lado,

nos experimentos em que 0,3% de KOH foi empregado, maiores teores de aditivação foram necessários para a observação de uma separação de fases completa. O aumento da concentração de KOH também favoreceu a separação de fases e, nestes casos, a concentração do aditivo pode ser reduzida proporcionalmente sem qualquer prejuízo na eficiência do processo. Por exemplo, na reação com RM de 12:1 e [KOH] em 0,5%, o primeiro indício de separação de fases ocorreu em níveis de aditivação de 100ppm, enquanto que 400ppm foram necessários para induzir a separação de fases em reações contendo 0,3% de KOH. A Tabela 11 apresenta os rendimentos da fração superior lavada com água (R_2), obtidos para cada nível de aditivação em cada condição testada.

O efeito do copolímero SMA72S, para experimentos conduzidos com RM de 6:1, não apresentou resultados positivos para a separação de fases em sistemas conduzidos com 0,3% de NaOH ou KOH. No entanto, como discutido anteriormente, o aumento em RM (etanol:óleo) de 6:1 para 12:1 acelerou a separação de fases para reações com 0,3% de NaOH e induziu a separação para experimentos conduzidos com 0,3% de KOH que, na ausência do aditivo, não ocorreu.

TABELA 11 – RENDIMENTO DA FRAÇÃO SUPERIOR (R_2) EM REAÇÕES EMPREGANDO KOH SOB DIFERENTES NÍVEIS DE ADITIVAÇÃO COM SMA72S

<i>Condições de reação</i>	<i>Rendimento de R_2 (%) com aditivação de:</i>			
	100ppm	200ppm	300ppm	400ppm
12:1 e 0,5 %	turvo	turvo	91,7	93,1
12:1 e 0,4 %	nsf	nsf	turvo	92,5
12:1 e 0,3 %	nsf	nsf	nsf	89,6

nsf = não separou fases

Os resultados demonstraram que o aditivo SMA72S pode ser usado como agente de inibição da cristalização de ésteres de cadeia longa, como exemplificado na Tabela 10. Contudo, para que as suas propriedades viabilizem a separação de fases em sistemas onde o KOH é empregado, o aditivo polimérico deve ser usado em concentrações de pelo menos 400ppm (Tabela 11).

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos na determinação do ponto de fluidez para os produtos B100 e B5 que foram aditivados logo do início da transesterificação com 400ppm de SMA72S. Estes resultados demonstraram que, quando o SMA72S foi adicionado no início da etanólise, as propriedades que causam o abaixamento do ponto de fluidez permaneceram inalteradas ao longo do processo e foram transferidas para o produto final. Vale ressaltar que o efeito descrito na Tabela 12 foi superior ao anteriormente descrito na Tabela 10 porque o nível de aditivação empregado neste novo experimento foi consideravelmente maior. Conseqüentemente, pode-se concluir que os resultados obtidos nesse trabalho são muito promissores para os sistemas de produção de biodiesel, pois o SMA72S, além de causar melhorias nas propriedades de fluxo, também atua como um excelente agente de otimização do processo.

TABELA 12 – TESTES REALIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FLUIDEZ EM PRODUTOS DE ETANÓLISES REALIZADAS NA PRESENÇA DE 400ppm DE SMA72S

<i>Amostras</i>	<i>Ponto de Fluidez (°C)*</i>
Biodiesel B100	-7
Biodiesel B5	-37

*valores médios da determinação em triplicata.

4.8 – ESPECIFICAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS PRODUZIDOS

Para a aceitação dos ésteres etílicos como combustível alternativo ao petrodiesel e sua eventual inclusão no mercado nacional é preciso assegurar a sua qualidade através do estabelecimento de parâmetros rígidos de especificação. Estes parâmetros encontram-se fixados pela Portaria ANP 17 de 01 de setembro de 2004.

Os ésteres etílicos que apresentaram os maiores rendimentos após uma segunda etapa de etanolise com NaOH e KOH foram submetidos às análises para a determinação de suas respectivas especificações técnicas. Na Tabela 13 estão apresentados os resultados obtidos a partir da execução dos métodos padronizados oficialmente sugeridos para avaliar a qualidade do produto.

TABELA 13 – ESPECIFICAÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS OBTIDOS APÓS UMA SEGUNDA ETAPA DE REAÇÃO

<i>Propriedades</i>	<i>Limites ANP 17</i>	<i>NaOH</i>	<i>KOH</i>
Ponto de fulgor (°C)	100 mín.	191,3	189,3
Água e sedimentos (%)	0,05 máx.	<0,05	<0,05
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	ANOTAR	4,67	4,79
Enxofre (% m/m)	0,05 máx.	<0,0005	<0,0005
Ponto de entupimento a frio (°C)	ANP 310	-7 a -10	-7 a -10
Resíduo de carbono (% m/m)	0,1 máx.	0,014	0,05
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,80 máx.	0,4	0,4
Glicerina livre (% m/m)	0,02 máx.	<0,02	<0,02
Glicerina total (% m/m)	0,38 máx.	0,25	0,30
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ANP 310	876,4	877,4
Álcool (% m/m)	0,50 máx.	<0,5	<0,5
Monoglicerídeos (% m/m)	1,00 máx.	0,25	0,30
Diglicerídeos (% m/m)	0,25 máx.	<0,2	<0,2
Triglicerídeos (% m/m)	0,25 máx.	<0,2	<0,2
Aspecto	LII*	LII	LII
Estabilidade oxidativa à 110°C (h)	6 mín.	1	1

*LII = límpido e isento de impurezas

Estes resultados demonstraram que os ésteres etílicos produzidos atendem às especificações oficiais em praticamente todos os parâmetros analisados, exceto na sua estabilidade à oxidação. Contudo, isto já era previamente esperado, visto que, durante as etapas de refino, o óleo de soja perde componentes antioxidantes e, conseqüentemente, passa a apresentar baixa estabilidade oxidativa (Moretto e Fett, 1998). Além disso, o óleo de soja apresenta um alto teor de ácidos insaturados (linoleíco e linolênico com duas e três duplas ligações, respectivamente), os quais reagem facilmente com o oxigênio atmosférico e promovem a rancificação. Portanto, o biodiesel derivado do óleo de soja é susceptível à oxidação e a melhora desta propriedade depende da seleção e uso de um aditivo anti-oxidante capaz de garantir uma melhor estabilidade ao produto.

É interessante ressaltar que a propriedade de ponto de entupimento a frio ou ponto de fluidez dos ésteres etílicos produzidos foi otimizada mediante o emprego dos aditivos poliméricos, principalmente o SMA47S, que proporcionou um abaixamento da temperatura crítica de cristalização de 5°C para amostras de B100. Entretanto, resultados ainda melhores foram obtidos para amostras de B5, nas quais o abaixamento do ponto de fluidez foi de 21°C. Estes dados estão comprovados na Tabela 10.

5- CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi verificado que a etanólise do óleo de soja refinado apresentou excelente viabilidade técnica, comparável à própria transesterificação metílica, tantas vezes indicada como de maior simplicidade operacional.

A condução de planejamentos experimentais, cujas variáveis foram a razão molar etanol:óleo (RM), a concentração de KOH ou NaOH ([KOH] ou [NaOH]) e a temperatura (T), permitiu a determinação do efeito dos principais parâmetros de processo sobre o rendimento da etanólise.

Os maiores rendimentos de recuperação em ésteres etílicos na primeira etapa de etanólise ($Y_E = 97,2\%$ e $95,6\%$) foram alcançados nas seguintes condições: RM 12:1 (etanol:óleo) e 70°C a $0,3\%$ (m/m) de NaOH ou $1,0\%$ (m/m) de KOH em relação à massa de óleo, respectivamente. De um modo geral, variações na temperatura não apresentaram influência significativa sobre o rendimento da reação.

A baixa concentração de NaOH ($0,3\%$) favoreceu a obtenção de um produto com menor índice de sabões e, conseqüentemente, de mais fácil purificação, evitando, assim, maiores perdas de rendimento durante as etapas de lavagem. Por outro lado, os experimentos realizados com KOH apresentaram rendimentos menores do que os conduzidos com NaOH, embora a formação de sabões com o KOH tenha sido 40% inferior ao obtido com NaOH.

O uso de uma etapa de adsorção facilitou a realização de uma segunda etapa de reação e permitiu a obtenção de um produto de melhor qualidade, com menores teores de glicerina ligada e rendimentos de reação superiores a 98% .

Os aditivos poliméricos SMA47S e SMA72S foram eficientes em promover o abaixamento do ponto de fluidez, especialmente de misturas binárias contendo 5%

de ésteres etílicos em diesel comercial do tipo B (misturas B5). No entanto, quando o SMA72S foi empregado desde o início da reação, a separação de fases foi acelerada e/ou induzida, favorecendo a etanólise de óleo de soja à concentrações de NaOH ou KOH tão baixas quanto 0,3% (m/m). Além disso, houve um aumento considerável no rendimento da reação com o aumento da concentração de SMA72S adicionado inicialmente ao óleo de soja, cujo efeito sobre o ponto de fluidez de misturas B5 não foi comprometido durante a reação. Esta descoberta tem grande importância e repercussão sobre a otimização do processo porque o aditivo desenvolvido, além de inédito, apresenta efeitos comprovadamente favoráveis sobre as propriedades de fluxo de misturas binárias e sobre a separação de fases obtida durante o processo.

Finalmente, é importante ressaltar que não há qualquer referência na literatura sobre rendimentos tão altos em reações de etanólise cuja concentração em álcali tenha sido tão baixa. O emprego de uma etapa de adsorção para facilitar a segunda etapa de reação também apresentou resultados muito positivos, de repercussão imediata para o setor produtivo. A principal decorrência dos resultados obtidos nesse trabalho está em que, sob condições menos drásticas e de fácil controle operacional, a etanólise do óleo de soja pode ser conduzida com grande sucesso e em alto rendimento, permitindo a obtenção de um produto de qualidade compatível às especificações nacionais para o produto e facilitando a eventual transferência desta tecnologia para o pequeno e médio produtor.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. **Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols.** *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, v.209, p.29–33, 2004.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, Portaria ANP 255. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P255_2003.pdf> Acesso em: 04 de junho de 2004.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, Portaria ANP 17. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/conheca/audiencias_publicas.asp> Acesso em: 22 de novembro de 2004.
- ALLEN, C.A.; WATTS, K. C.; KMAN, R. G.; PEGG, M. J. **Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition.** *Fuel*, v.78, p.1319-1326, 1999.
- AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D6751**: standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels. USA, 2003.
- AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D97-93**: standard test method for pour point of petroleum products. USA, 1993.
- AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D1639-90**: standard test method for acid value of organic coating materials. USA, 1996.
- ANASTOPOULOS, G.; LOIS, E.; KARONIS, D.; KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F. **Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuel.** *Energy*, v.30, p. 415-426, 2005.

- BARNWAL, B.K.; SHARMA, M. P. **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, p.363-378, 2005.
- BIDART, A. M. F. **Copolímeros de estireno-anidrido maleico modificados como dispersantes de asfaltenos em petróleo e redutores do ponto de fluidez de óleo lubrificante básico.** Rio de Janeiro, 1998, 165p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- BOLDO, C.; ULLMANN, J. Biodiesel properties influence on the fuel: injection equipment. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE BIODIESEL, 2002, Curitiba. **Anais eletrônicos...** Disponível em: < <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 22 de outubro de 2004.
- BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; FEDELI,E.; VERONESE, S.; SALA,M. **Storage stability of biodiesel.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.72, p. 669-702, 1995.
- BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; SIDI, H. **Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters.** *Biomass and Bioenergy*, v.11, p.43-50, 1996.
- CAMPOS, I. **Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil.** *Revista de Ecologia do Século 21*, v.80, Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos>> Acesso em: 26 de agosto de 2003.
- CANAKCI, M. GERPEN, J. V. **Biodiesel production via acid catalysis.** *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 42, p. 1203-1210, 1999.

CENBIO, CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. Banco de dados de biomassa no Brasil. Disponível em: <<http://infoener.iee.usp.br/cenbio/biomassa.htm>> Acesso em: 27 de setembro de 2003.

CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. **Poli(met)acrilatos: síntese, caracterização e avaliação do desempenho como redutores do ponto de fluidez de petróleo brasileiro.** Rio de Janeiro, 2002. 210p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CHANG, Y. Z. D.; GERPEN, V. H. J.; LEE, I.; JOHNSON, A. L.; HAMMOND, G. E.; MARLEY, J. S. **Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.73, p.1549-1555, 1996.

CHIU, C.; SCHUMACHER, L. G.; SUPPES, G. J. **Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend.** *Biomass and Bioenergy*, v.27, p.485-491, 2004.

CHOUDARY, B.M.; LAKSHMI KANTAM, M.; VENKAT REDDY, C.; ARANGANATHAN, S.; LAKSHIMI SANTINI, P.; FIGUERAS, S. **Mg- Al – O – t – Bu – Hydrotalcit: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.159, p.411-416, 2000.

CLARK, S. J.; WAGNER, L.; SCHROCK, M. D.; PIENNAAR, P. G. **Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.61, p.1632–1638, 1984.

CORDEIRO, C. S. **Síntese e caracterização de biodiesel etílico para utilização em motores do ciclo diesel.** Curitiba, 2003. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.

- DARNOKO, D.; CHERYAN, M. **Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.77, p.1263-1267, 2000.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **EN14214:** automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods. Alemanha, 2003.
- DUNN, R. O. **Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.76, p.109-115, 1999.
- DUNN, R.O.; BAGBY, M.O. **Low- temperature filterability properties of alternative diesel fuels from vegetable oils.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.72, p.895-904, 1995.
- EL-GANAL, I. M.; AL-SABBAGH, A. M. **Polymeric additives for improving the flow properties of waxy distillate fuels and crudes.** *Fuel*, v.75, p.743-750, 1996.
- EPA – United States Environmental Protection Agency. **A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions.** EPA 420-P-02001. Final report, October, 2002.
- FACIOLI, N. L.; GONÇALVES, L. A. G. **Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de pequi.** *Química Nova*, v.21, p.16-19, 1998.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.61, p.1638-1643, 1984.
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. **Transesterification kinetics of soybean oil.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.63, p.1375-1380, 1986.

- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, A. **Biodiesel fuel production by transesterification of oil.** *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.92, p.405-416, 2001.
- GALLO, W. L. R. Especificações de novos combustíveis: o papel da ANP. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
- GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCUCHARDT, U. **^1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.72, p.1239-1241, 1995.
- GELLER, D. P.; GOODRUM, J. W. **Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity.** *Fuel*, v.83, p.2351-236, 2004.
- GOERING, C. E.; FRY, B. **Engine durability screening test of a diesel oil/ soy oil/ alcohol microemulsion fuel.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.61, p.1627-1631, 1984.
- GREENPEACE INTERNACIONAL – **Kyoto Protocol.** Disponível em: <http://www.greenpeace.org/international_en/> Acesso em: 24 de agosto de 2003.
- KE-JIAN, L.; YUCHUN, Z.; **Study on alcohols mixture esterified copolymer of maleic anhydride with mixed olefins, acrylic alkyl ester and styrene as pour-point depressant for diesels.** *Petroleum Science and Technology*, v.17, p.51, 1999.
- KNOTHE, G. **Monitoring a processing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ^1H nuclear magnetic**

- resonance spectroscopy.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.77, p.489-493, 2000.
- KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. **The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels**, 1996. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/resources>>. Acesso em: 11 de novembro de 2002.
- KOßMEHL, S. -O.; HEINRICH, H. Assessment of the use of biofuels in passenger vehicles. In: EL BASSAM, N., BEHL, R. K., PROCHNOW, B. (eds.), **Sustainable Agricultural for Food, Energy and Industry**, vol.1, James & James: London. 1998, p.867-875.
- KUMAR, M. N. S. **Review on polymeric and copolymeric pour point depressants for waxy crude oils and studies on Bombay high crude oil.** *Quarterly Journal of Technical Papers – Institute of Petroleum*, Oct-Dec, p.47-71, 1989.
- LAL, K.; U.S. Patent 5,338,471; August 16, 1994.
- LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P.B. **Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils.** *Bioresource Technology*, v.80, p.53-62, 2001.
- LAURINDO, J. C. Combustíveis alternativos no Tecpar e na UFPR. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: < <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
- MA, F., HANNA, M. **Biodiesel production: a review.** *Bioresource Technology*, v.70, p.1-15, 1999.
- MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. **Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester.** *Renewable Energy*, v.28, p.2395-2403, 2003.

- MASJUK, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. **A rapid test to performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.70, p.1021-1025, 1993.
- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, **Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa.** Brasília, 2002.
- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, **Programa brasileiro de biocombustíveis: rede brasileira de biodiesel - PROBIODIESEL.** Brasília, 2002.
- MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais.** Brasília: Secretaria de Tecnologia Industrial, 1985, 364p.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, **Balanço energético nacional**, Brasília, 2003, 168p. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>.
- MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. **Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester.** *Energy in Agriculture*, v.4, p.207-215, 1985.
- MITTELBAACH, M.; WÖRGETTER, M.; PERNKOPF, J.; JUNEK, H. **Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester.** *Energy in Agriculture*, v.2, p.369-384, 1983.
- MONYEN, A.; GERPEN, J. H. V. **The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions.** *Biomass and Bioenergy*, v.20, p.317-325, 2001.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais.** Rio de Janeiro: Varela, 1998. 150p.
- NAG, A., BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. **New utilization of vegetable oils.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.72, p.1591-1593, 1995.

- NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. **Biodiesel; novas perspectivas de sustentabilidade. Conjuntura & Informação** - Agência Nacional do Petróleo, n.19, 2002. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci> Acesso em: 25 de agosto de 2003.
- PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003. 66p.
- PERES, J. R. R.; JUNIOR, E. F. Insumos oleaginosos para o biodiesel: um diferencial entre a soja e o girassol. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
- PESSUTI, O. A biomassa paranaense e sustentabilidade de novos sistemas produtivos. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
- PETERSON, C. L.; AULD, D. L.; KORUS, R. A. **Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization**. *Journal of American Oil Chemical Society*, v.60, p.1579-1587, 1983.
- PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. **Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels**. *Biomass and Bioenergy*, v.14, p.91-101, 1998.
- PETERSON, C.; MÖLLER, G.; HAWS, R.; ZHANG, X.; THOMPSON, J.; REECE, D. **Optimization of a batch type ethyl ester process**, 1996. Disponível em: <<http://Journeytoforever.org>>. Acesso em: 11 de novembro de 2002.

- PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 11 de agosto de 2004.
- PIYAPORN, K., JEYASHOKE, N. and KANIT, K. **Survey of seed oils for use as diesel fuels.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.73, p.471-474, 1996.
- PRYDE, E. H. **Vegetables oils as diesel fuels.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.60, p.1557-1559, 1983.
- RABELO, I. D. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura.** Curitiba, 2001. 99p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Centro de Educação Tecnológica do Paraná.
- RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: Embrapa-Soja. 1999. p.233-236
- RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. **Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil.** *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*, v.31, p.28-37, 2003. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>.
- RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Considerações sobre o uso do biodiesel como modelo para projetos MDL. In: **Fixação de Carbono: atualidades, projetos e pesquisa.** Curitiba. 2004. p187-196.
- RANESES, A.R.; GLASER, L.K.; PRICE, J. M.; DUFFIELD, J. A. **Potential biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of the United States.** *Industrial Crops and Products*, v.9, p.151–162, 1999.

- SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review.** *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.9, p.199-210, 1998.
- SHAY, E. G. **Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities.** *Biomass and Bioenergy*, v.4, p.227-242, 1993.
- SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. **Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus.** Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 1998. 286 p.
- SON, A. J.; GRAUGNARD, R. B.; CHAI, B.J. **The effect of structure on performance of maleic anhydride copolymers as flow improvers of paraffinic crude oil.** *Society of Petroleum Engineers*, p.351-363, 1993.
- STAISS, C.; PEREIRA, H. **Biomassa, energia renovável na agricultura e no sector florestal.** *Revista Agros*, n.1, 2001.
- STOURNAS, S., LOIS, E.; SERDARI, A. **Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel Fuel.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.72, p.436-437, 1995.
- SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. **Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts.** *Applied Catalysis A: General* 257, p. 213-223, 2004.
- TASHTOUSH, G.; AL-WIDYAN, M.; B.; AL-SHYOUKH, A. **Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace.** *Applied Thermal Engineering*, v.23, p.285-293, 2003.
- TÜV, **Future Application Technologies – Biodiesel for Vehicles.** TÜV Bayern Holding AG, 2002. 53p.

- UOSUKAINEN, E.; LINKO, Y.; LAMSA, M. **Transesterification of trimethylolpropane and rapessed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v.75, p.1557-1563, 1998.
- U.S. Department of Energy. **Biodiesel research progress 1992-1997.** Disponível em: <<http://www.epa.gov/epahome/resource.htm>> Acesso em 24 de agosto de 2003.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.** *Bioresource Technology*, v.92, p.297–305, 2004.
- VIDAL, B. J. W. **Brasil, Civilização Suicida.** Brasília: Star Print, 2000.
- WANG, S. L.; FLAMBERG, A.; KIKABHAI, T. **Select the optimum pour point depressant.** *Hydrocarbon Processing*, v.78, p.59, 1999.
- ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino.** Curitiba, 2000. 70p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
- ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais.** *Revista de Química Industrial*, v.717, p.17-26, 2001.
- ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P. **Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado.** *Ciência e Tecnologia*, v. 1, p.35-43, 2003.
- ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.** *Bioresource Technology*, v.89, p.1-16, 2003.

ANEXO 1

**TEOR DE GLICERÍDEOS DETERMINADO EM ALÍQUOTAS DA PRIMEIRA ETAPA
DE ETANÓLISE**

ETANÓLISE COM NaOH

Tempo (min)	Glicerídeos (%)			Teor de glicerina ligada (%) como:			
	TAG	DAG	MAG	TAG	DAG	MAG	TOTAL
3,19	5,80	7,9	12,50	0,583	1,146	3,195	4,924
2,18	0,59	0,81	8,55	0,060	0,117	2,185	2,362
0,89	0,08	0,03	3,50	0,008	0,004	0,894	0,906
0,79	albm	albm	3,10	albm	albm	0,792	0,792
0,77	albm	albm	3,03	albm	albm	0,774	0,774
0,71	albm	albm	2,80	albm	albm	0,715	0,715
0,71	albm	albm	2,80	albm	albm	0,715	0,715

ETANÓLISE COM KOH

Tempo (min)	Glicerídeos (%)			Teor de glicerina ligada (%) como:			
	TAG	DAG	MAG	TAG	DAG	MAG	TOTAL
1	6,61	7,30	12,80	0,664	1,059	3,271	4,995
10	0,78	1,01	8,98	0,078	0,146	2,295	2,520
20	0,11	0,04	5,10	0,011	0,006	1,303	1,320
30	albm	albm	4,39	albm	albm	1,122	1,122
40	albm	albm	4,40	albm	albm	1,124	1,124
50	albm	albm	4,43	albm	albm	1,132	1,132
60	albm	albm	4,45	albm	albm	1,137	1,137

TAG = triacilglicerol; DAG = diacilglicerol; MAG = monoacilglicerol, albm = abaixo do limite de detecção do método.

ANEXO 2

**TEOR DE GLICERÍDEOS DETERMINADO EM ALÍQUOTAS DA SEGUNDA
ETAPA DE ETANÓLISE**

ETANÓLISE COM NaOH

Tempo (min)	Glicerídeos (%)			Teor de glicerina ligada (%) como:			
	TAG	DAG	MAG	TAG	DAG	MAG	TOTAL
1	albm	albm	2,66	albm	albm	0,680	0,678
10	albm	albm	2,30	albm	albm	0,580	0,587
20	albm	albm	1,88	albm	albm	0,480	0,480
30	albm	albm	1,51	albm	albm	0,386	0,385
40	albm	albm	1,55	albm	albm	0,396	0,396
50	albm	albm	1,52	albm	albm	0,388	0,388
60	albm	albm	1,65	albm	albm	0,421	0,421

ETANÓLISE COM KOH

Tempo (min)	Glicerídeos (%)			Teor de glicerina ligada (%) como:			
	TAG	DAG	MAG	TAG	DAG	MAG	TOTAL
1	albm	albm	3,62	albm	albm	0,925	0,925
10	albm	albm	3,2	albm	albm	0,818	0,818
20	albm	albm	1,93	albm	albm	0,493	0,493
30	albm	albm	1,93	albm	albm	0,493	0,493
40	albm	albm	1,91	albm	albm	0,488	0,488
50	albm	albm	1,89	albm	albm	0,483	0,483
60	albm	albm	1,89	albm	albm	0,483	0,483

TAG = triacilglicerol; DAG = diacilglicerol; MAG = monoacilglicerol, albm = abaixo do limite de detecção do método.

ANEXO 3

TEOR DE GLICERÍDEOS DETERMINADO EM ALÍQUOTAS DA SEGUNDA ETAPA DE REAÇÃO QUE FORAM PRÉ-TRATADAS COM MAGNESOL[®]

ETANÓLISE COM NaOH

Tempo (min)	Glicerídeos (%)			Teor de glicerina ligada (%) como:			
	TAG	DAG	MAG	TAG	DAG	MAG	TOTAL
1	albm	albm	2,49	albm	albm	0,636	0,636
10	albm	albm	1,89	albm	albm	0,483	0,483
20	albm	albm	1,24	albm	albm	0,317	0,317
30	albm	albm	1,11	albm	albm	0,283	0,283
40	albm	albm	0,97	albm	albm	0,247	0,247
50	albm	albm	0,97	albm	albm	0,247	0,247
60	albm	albm	0,97	albm	albm	0,247	0,247

ETANÓLISE COM KOH

Tempo (min)	Glicerídeos (%)			Teor de glicerina ligada (%) como:			
	TAG	DAG	MAG	TAG	DAG	MAG	TOTAL
1	albm	albm	3,33	albm	albm	0,851	0,851
10	albm	albm	2,08	albm	albm	0,531	0,531
20	albm	albm	1,53	albm	albm	0,391	0,391
30	albm	albm	1,27	albm	albm	0,324	0,324
40	albm	albm	1,22	albm	albm	0,311	0,311
50	albm	albm	1,22	albm	albm	0,311	0,311
60	albm	albm	1,19	albm	albm	0,304	0,304

TAG = triacilglicerol; DAG = diacilglicerol; MAG = monoacilglicerol, albm = abaixo do limite de detecção do método.